COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUILLET 1898,

PRÉSIDÉE PAR M. VAN TIEGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Sur la décomposition de l'acide azotique par la chaleur, à des températures peu élevées*. Note de M. **Berthelot**.

« Ayant entrepris d'étudier les réactions produites par les énergies lumineuses, j'ai été conduit à approfondir celles de l'acide azotique et j'ai dû examiner d'abord comment la décomposition de ce corps par la chaleur seule s'effectue, à partir de quelles limites de température et de concentration; ce sont là des questions intéressantes en soi, pour l'étude des problèmes généraux de la Mécanique chimique. Je crois utile d'en signaler les résultats, afin de mieux définir les faits observés sous l'influence de la lumière. En effet, les expériences que je vais décrire ont été faites en l'absence de la lumière, je veux dire dans l'obscurité, les tubes étant

maintenus dans une chambre noire, ou bien entourés d'enveloppes qui les préservaient des actions lumineuses.

» 1. Un tube scellé, d'une capacité égale à 26^{cc}, renfermant une ampoule contenant $1^{gr},52$ d'acide azotique pur, AzO^3H, a été vidé d'air, avec la trompe à mercure, puis scellé. On a brisé l'ampoule et laissé le tube dans l'obscurité pendant vingt-quatre jours, à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, on a ouvert le tube sur l'eau. Aucun gaz ne s'y était formé. L'acide était demeuré très sensiblement incolore.

» 2. Même expérience avec $0^{gr},98$ d'acide. Deux mois dans l'obscurité. Même résultat négatif.

» Il résulte de ces expériences que l'acide azotique pur ne se décompose pas à la température ordinaire, dans l'obscurité, pendant une durée de deux mois. Mais c'est là une question de température; en effet, si l'on maintient cet acide à 100°, dans l'obscurité, il se décompose peu à peu.

» 3. En opérant avec $1^{gr},52$ d'acide pur, dans un tube scellé et vide (28^{cc}), il s'est produit du peroxyde d'azote et de l'oxygène; le volume de ce dernier, recueilli en ouvrant le tube sur l'eau après refroidissement, s'élevait à 18^{cc}. Il ne s'était produit ni azote, ni protoxyde d'azote. Quant au bioxyde, il ne saurait exister en présence de l'oxygène libre.

» 4. Une autre expérience faite sur le même poids d'acide, dans un tube scellé (37^{cc}), où l'on a fait le vide et que l'on a chauffé à 100° pendant vingt heures, a fourni les mêmes produits; le volume de l'oxygène recueilli s'élevant à $28^{cc},0$.

» On voit que la décomposition s'est accrue avec le temps; mais dans une lente proportion, en suivant une progression décroissante, et sans qu'on soit assuré d'avoir atteint la limite.

» 5 et 6. J'ai également opéré avec un acide plus hydraté, tel qu'il est employé dans la pratique des laboratoires. L'acide mis en œuvre avait pour densité 1,333; soit $AzO^3H + 2,7\,H^2O$.

» Des poids connus de cet acide ($0^{gr},923$ et $0^{gr},737$) ont été disposés dans deux tubes vides, d'une capacité voisine de 30^{cc}. L'un a été chauffé à 100° pendant une heure, l'autre pendant seize heures. Il s'est produit dans chacun d'eux seulement des traces de vapeur nitreuse, et un volume d'oxygène libre, inférieur au millième de la capacité des tubes. La décomposition de l'acide employé était donc très petite dans ces conditions.

» D'après ces données, l'acide azotique pur est décomposé à 100°, suivant l'équation

$$2AzO^3H = 2AzO^2 + O + H^2O.$$

» Mais la décomposition demeure incomplète. Une transformation totale aurait dû produire, pour $1^{gr},52$ d'acide, $0^{gr},193$ d'oxygène : soit 150^{cc} environ, dans les conditions de ces expériences; c'est-à-dire que le volume de l'oxygène recueilli après vingt heures répondait seulement à la décomposition d'un cinquième de la matière mise en expérience.

» Cette décomposition ne saurait devenir totale, parce qu'elle forme de l'eau; or, on vient de voir que l'acide étendu n'éprouve qu'une décomposition presque insensible à 100°, les hydrates d'acide azotique étant plus stables que l'acide pur. L'action doit donc se limiter à un certain terme. J'ajouterai que ce terme, tel qu'il a été constaté *après refroidissement*, a été trouvé sensiblement le même, soit que les tubes aient été ouverts au sortir du bain-marie, soit un jour ou deux plus tard : ce qui montre que la réaction inverse, si elle se produit à froid, ne saurait être qu'excessivement lente.

» Cette limitation peut-elle être assimilée à une dissociation, c'est-à-dire à une décomposition exactement réciproque et réversible avec la combinaison, sous l'influence d'un simple refroidissement?

» Pour répondre à cette question, il convient d'observer d'abord que l'oxygène et le peroxyde d'azote purs et anhydres n'ont aucune tendance à se combiner (1) : la décomposition de l'anhydride Az^2O^5, sous l'influence de la chaleur, en $2AzO^2 + O$, n'est pas réversible.

» D'autre part, si l'on met le peroxyde d'azote pur en présence de l'eau, il donne lieu, suivant les proportions relatives des deux corps qui se rencontrent sur un certain point (2), soit aux acides azotique et azoteux étendus, sans dégagement gazeux,

$$2AzO^2 + nH^2O = AzO^2H + AzO^2H + (n-1)H^2O,$$

soit à de l'acide azotique et à du bioxyde d'azote gazeux

$$3AzO^2 + nH^2O = 2AzO^3H + (n-1)H^2O + AzO.$$

» Ceci posé, supposons que l'on ajoute aux produits de ces réactions de l'oxygène libre : si cet oxygène rencontre de l'acide azoteux dissous, il ne sera absorbé que lentement et pourra être recueilli sur l'eau à peu près en

(1) Si ce n'est sous l'influence de l'effluve électrique, qui forme de l'acide perazotique.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 182.

totalité, pourvu que l'on opère rapidement. Mais si l'oxygène rencontre du bioxyde d'azote gazeux, il sera aussitôt changé en peroxyde, susceptible d'être absorbé par l'eau et changé en acides azotique et azoteux étendus. La dose d'oxygène étant supposée suffisante, la totalité du bioxyde d'azote finira par être changée ainsi en acide azotique. La réaction peut être immédiate, dans certaines conditions, lorsque l'on ajoute l'oxygène à un système contenant du bioxyde d'azote et de l'acide azotique; tandis que le système équivalent, contenant de l'acide azoteux étendu, ne sera changé en acide azotique qu'au bout d'un temps considérable.

» Dans tous les cas, la décomposition de l'acide azotique en peroxyde d'azote, oxygène et eau est susceptible d'être rendue réversible par certains artifices et avec le concours d'une grande quantité d'eau. Mais elle ne l'est directement ni par le simple refroidissement du système initial constitué par l'acide azotique pur, lequel ne se reconstitue pas, après avoir éprouvé une certaine décomposition à 100°; ni par l'emploi d'un système initial constitué par l'acide azotique étendu, lequel ne se décompose pas sensiblement à 100°.

» La réversibilité n'existe que pour certains cycles de transformations plus compliqués, tels que le suivant. Envisageons un système initial, acide azotique étendu,

$$AzO^3H + nH^2O;$$

nous pouvons en séparer, par quelque artifice, l'eau et l'acide azotique pur. Cela fait, on décomposera ce dernier par la chaleur en peroxyde d'azote, oxygène et eau (opération nécessairement incomplète à 100°, à cause de la dilution progressive de l'acide indécomposé, par l'eau formée aux dépens de la portion décomposée). Puis replaçons le dernier système en présence des nH^2O primitivement séparés, en opérant dans les conditions où le peroxyde d'azote, l'oxygène et l'eau régénèrent soit immédiatement, soit lentement de l'acide azotique étendu.

» Il est clair que c'est là une succession de conditions, dans lesquelles les composants du système initial ne demeurent pas en présence pendant toute la série des opérations accomplies dans un même espace clos. On ne saurait donc envisager la décomposition de l'acide azotique pur par la chaleur comme une simple dissociation réversible par refroidissement.

» Pour achever de définir les phénomènes, il convient de le faire au point de vue thermochimique.

» L'équation ci-dessus, rapportée aux corps pris à la température ordinaire,

(1) $2AzO^3H$ liq. $=$ $2AzO^2$ liq. $+$ O $+$ H^2O liq. absorberait....... $-9^{Cal},0$
» $2AzO^2$ gaz................................ $-17^{Cal},6$

» A 100°, cette absorption s'élèverait à un chiffre voisin de -29^{Cal}.

» Si l'on admettait tous les corps gazeux et AzO^2 amené à sa densité limite (monomoléculaire), l'absorption de chaleur deviendrait -25^{Cal} environ.

» Mais ces chiffres doivent être rectifiés, en raison des actions secondaires exercées par l'eau et le peroxyde d'azote sur l'excès d'acide azotique indécomposé.

» D'après les mesures que j'ai faites à cet égard, 1 molécule d'eau, H^2O, agissant sur un grand excès d'acide azotique, dégage une quantité de chaleur qui varie peu avec cet excès et peut être évaluée à $+4^{Cal},5$.

» De même,

AzO^2 liq. $+$ 22,3 AzO^3H, à 11°,8, a dégagé............ $+2^{Cal},7$

» Quoique ces chiffres doivent varier avec les proportions relatives, on peut les adopter pour une première évaluation. Par suite, la transformation (1) n'absorberait plus, à la température ordinaire, que $-1^{Cal},8$. Mais c'est là une valeur extrême, une portion de AzO^2 demeurant gazeux dans les tubes, comme on l'aperçoit à première vue. A 100°, si l'on admet AzO^2 entièrement gazeux et représentant 1 molécule; H^2O, d'autre part, étant supposée combinée en présence d'un excès de AzO^3H liquide, l'absorption de chaleur s'élèverait à -13^{Cal}.

» Mêmes conclusions pour la décomposition de l'anhydride azotique, Az^2O^5 :

	Cal
Az^2O^5 liquide $=$ $2AzO^2$ liquide $+$ O absorbe.........	$-$ 1,6
Az^2O^5 gaz $=$ $2AzO^2$ gaz $+$ O, à 15°.................	$-$ 2,2
Az^2O^5 gaz $=$ $2AzO^2$ gaz (monomoléculaire) $+$ O	$-$14 env.

» Ces chiffres rendent compte du peu de stabilité de Az^2O^5. Mais il s'agit toujours d'une absorption de chaleur peu considérable, soit pour Az^2O^5, soit pour AzO^3H.

» L'écart serait bien plus grand pour une réaction semblable, qui s'accomplirait avec l'acide étendu : la chaleur de formation de l'acide azotique, sous cet état, surpassant celle de l'acide pur, $2AzO^3H$, de $+7^{Cal},2\times 2$. Pour l'acide $2(AzO^3H + 2H^2O)$, l'écart serait accru seulement de

$+5^{Cal},8 \times 2$. Ainsi la décomposition de l'acide étendu demeure endothermique et elle absorberait bien plus de chaleur que celle de l'acide pur. On comprend dès lors que l'hydratation accroisse la stabilité de l'acide azotique; c'est ce que confirment les expériences qui précèdent, la décomposition de l'acide

$$AzO^3H + 2,7H^2O$$

étant presque nulle en vase clos, à 100°; c'est-à-dire probablement restreinte aux petites quantités d'acide pur, AzO^3H, résultant de la dissociation des hydrates à cette température et dans ces conditions. »

PHYSIQUE. — *Sur la compressibilité de l'air, considéré comme mélange gazeux.* Note de M. **E.-H. Amagat.**

« A propos de plusieurs Communications intéressantes qui viennent d'être adressées à l'Académie relativement à la loi du mélange des gaz, j'ai pensé qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à rappeler et à soumettre au contrôle de mes dernières expériences une remarque que j'avais faite il y a dix-huit ans au sujet de la compressibilité de l'air atmosphérique.

» Dans mon premier Mémoire *Sur la compressibilité des gaz sous de fortes pressions* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1880), ayant déterminé, entre autres, jusque vers 400 atmosphères, des isothermes de l'azote, de l'oxygène et de l'air, j'avais eu l'idée d'examiner ce que devient dans ces conditions la loi du mélange des gaz [1]; le calcul déduit de mes données expérimentales m'ayant conduit à ce résultat que : sous une pression quelconque, le volume de l'air étant sensiblement la somme de ceux des gaz qui le constituent pris séparément sous la même pression et la même température, j'avais

[1] Il est facile de prévoir que la loi du mélange des gaz ne peut être observée que par des gaz suivant la loi de Mariotte; il suffit pour cela d'examiner le cas d'un gaz unique considéré comme mélange de parties identiques. Si V est le volume de ce gaz sous la pression P, la condition pour qu'il suive la loi en question, c'est que la $n^{ième}$ partie de sa masse occupe seule le volume V sous la pression $\frac{P}{n}$, ce qui revient au même que de dire que la masse totale doit occuper le volume nV sous la même pression $\frac{P}{n}$, c'est-à-dire suivre la loi de Mariotte. Il est bien évident du reste qu'un gaz unique suit la loi des volumes énoncée ci-contre; il y a donc lieu de chercher seulement si un mélange de gaz différents satisfait à la même loi.

exprimé le fait sous cette forme équivalente (*loc. cit.*, p. 384) : *Dans l'air, l'oxygène et l'azote paraissent se comprimer séparément comme s'ils étaient seuls non à la pression qu'ils ont dans le mélange, mais à celle du mélange même; ce fait se vérifie même avec assez d'exactitude.* Ce résultat a été du reste rappelé par M. Daniel Berthelot dans une de ses Notes intéressantes qu'il a publiées récemment sur les gaz.

» Plus tard, M. Leduc, étudiant le même gaz sous des pressions voisines de la pression normale, est arrivé, par des considérations différentes, au même résultat, et l'a proposé comme loi, tout au moins approximative.

» Je viens de refaire le même essai qu'en 1880, en utilisant les données numériques de mon Mémoire de 1890, qui donne pour diverses températures les isothermes des gaz oxygène, azote et air, jusqu'à 3000 atmosphères. Sous ces pressions, les différences des volumes occupés par les masses d'oxygène et d'azote auxquelles se rapportent les Tableaux (cette masse-unité des Tableaux est, pour chaque gaz, celle qui occupe l'unité de volume à zéro sous la pression d'une atmosphère) deviennent relativement très accentuées : les divergences peuvent donc devenir plus sensibles et, par suite, la vérification a plus de portée.

» Le Tableau qui suit est relatif à la température de zéro. La colonne verticale portant l'indication (Az + O) donne, pour cette température, la somme des volumes occupés séparément par l'oxygène et l'azote contenus dans la masse-unité d'air définie ci-dessus, sous la pression correspondante inscrite à la première colonne verticale; la colonne (air) donne le volume de cette même masse d'air dans les mêmes conditions. [Les nombres de la colonne (Az + O) sont donc simplement ceux des Tableaux de l'azote et de l'oxygène à la même pression et à la même température, multipliés, les premiers par 0,79, les seconds par 0,21.]

Pressions en atmosphères.	Volumes		Erreur relative en volume.
	(Az + O).	(air).	
atm 100	0,009 774	0,009 730	+ 0,0045
200	0,005 063	0,005 050	+ 0,0026
300	0,003 664	0,003 658	— 0,0016
400	0,003 034	0,003 036	+ 0,0006
500	0,002 682	0,002 680	+ 0,0008
600	0,002 453	0,002 450	+ 0,0012
700	0,002 292	0,002 291	+ 0,0005
800	0,002 174	0,002 171	+ 0,0014
900	0,002 078	0,002 075	+ 0,0014

Pressions en atmosphères.	Volumes (Az + O).	Volumes (air).	Erreur relative en volume.
atm			
1000	0,002 000	0,001 999	+ 0,0005
1200	0,001 881	0,001 883	— 0,0011
1400	0,001 791	0,001 792	— 0,0006
1600	0,001 720	0,001 721	— 0,0006
1800	0,001 659	0,001 662	— 0,0002
2000	0,001 610	0,001 613	— 0,0018
2200	0,001 568	0,001 570	— 0,0013
2400	0,001 533	0,001 534	— 0,0006
2600	0,001 503	0,001 500	+ 0,0002
2800	0,001 476	0,001 469	+ 0,0047
3000	0,001 465	0,001 455	+ 0,0062

» On voit que la concordance des nombres des deux dernières colonnes est très satisfaisante, les différences ne paraissent pas dépasser celles qui peuvent provenir d'incertitudes expérimentales; il faut tenir compte de ce qu'il est impossible, sous ces pressions, d'atteindre une exactitude aussi grande que celle qu'on obtient sans difficulté dans d'autres conditions (la différence pour 3000^{atm} est un peu plus forte, mais le nombre relatif à l'oxygène a été obtenu par extrapolation). On ne saurait donc chercher à déceler ici des divergences de l'ordre de celles dont se sont préoccupés MM. Leduc et Sacerdote dans leurs expériences et M. D. Berthelot dans ses calculs, et, si la concordance *était, dans tous les cas*, vérifiée au degré d'approximation qui précède, elle constituerait déjà un fait très intéressant; mais il faut remarquer que nous sommes dans le cas de gaz très éloignés des conditions critiques, et dont les compressibilités ne sont pas extrêmement différentes quoique, à 3000^{atm}, les volumes de l'unité de masses des Tableaux, pour l'oxygène et l'azote, soient dans le rapport de 127 à 150; on ne saurait donc conclure de ce cas particulier à une loi générale.

» Il faudrait pouvoir suivre le phénomène, dans une région englobant le point critique de l'un des gaz au moins; j'avais autrefois commencé dans ce but l'étude d'un mélange d'acide carbonique et d'azote, mais je n'ai pu continuer ces recherches, ni les reprendre depuis. M. Kuenen, qui a fait un travail intéressant sur la compressibilité de mélanges gazeux, paraît s'être préoccupé surtout du point critique et indépendamment de la compressibilité des gaz constituant les mélanges; la Science est donc à peu près sans données expérimentales sur ce sujet important, dont l'intérêt s'est encore accru dans ces derniers temps par suite de travaux théoriques considérables dus à M. Van der Waals. »

CORRESPONDANCE.

Le **Comité** formé à Malines pour élever une statue à *P.-J. van Beneden* invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de cette statue, qui aura lieu le dimanche 24 juillet.

L'Académie désigne MM. **Ed. Perrier** et **Filhol** pour la représenter à cette cérémonie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes d'équations différentielles auxquels satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce.* Note de M. **Martin Krause**, présentée par M. E. Picard.

« A la fin d'une Note précédente (6 juin 1898), nous avons observé que les considérations se modifient si nous faisons $l = 0$. Nous allons traiter ce cas spécial et cela d'abord en nous rattachant à la Note du 23 mai 1898 qui correspond au cas $m = 1$.

» I. Le système d'équations différentielles qu'il faut considérer dans ce cas s'écrit

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_1^2} - s_2 \dfrac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_2^2} - \dfrac{1}{k\lambda\mu}\dfrac{\partial}{\partial u_2}\dfrac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)}\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial u_2} = \varphi_1(-\mathrm{A}s_1 s_2 - \mathrm{B}s_2 + \mathrm{D}), \\ s_2 \dfrac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_1^2} - 2 s_2 \dfrac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_1 \partial u_2} - \dfrac{1}{k\lambda\mu}\dfrac{\partial}{\partial u_1}\dfrac{\vartheta_1^2(v)}{\vartheta_0^2(v)}\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial u_2} = \varphi_1(-\mathrm{A}s_2^2 + \mathrm{C}s_2 + \mathrm{D}s_1), \end{cases}$$

où l'on a posé

$$s_1 = z_1 + z_2, \qquad s_2 = z_1 z_2, \qquad \mathrm{A} = 4r_0, \qquad \mathrm{B} = 3(r_1 + r_0 t),$$
$$\mathrm{C} = 2(r_2 + r_1 t + r_0 t^2), \qquad \mathrm{D} = r_3 + r_2 t + r_1 t^2 + r_0 t^3.$$

» Les cas spéciaux auront lieu si t est une racine de l'équation

$$(2)\quad \begin{cases} t(1-t)(1-k^2 t)(1-\lambda^2 t)(1-\mu^2 t) \\ \qquad = r_0 t^5 + r_1 t^4 + r_2 t^3 + r_3 t^2 + r_4 t = 0. \end{cases}$$

» Par conséquent, nous aurons à distinguer cinq cas différents qui correspondent aux valeurs de t: 0, 1, $\frac{1}{k^2}$, $\frac{1}{\lambda^2}$, $\frac{1}{\mu^2}$.

» Une intégrale peut respectivement s'écrire sous cette forme :

$$\frac{\vartheta_\alpha(v)}{\vartheta_0(v)} \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4, 5);$$

une autre s'écrit

$$\frac{\vartheta_\alpha(v)}{\vartheta_0(v)} \mathrm{I}_\alpha,$$

où nous avons posé

$$(3)\begin{cases} \mathrm{I}_1 = \dfrac{\partial \log \vartheta_1(v)}{\partial u_1} - \dfrac{\partial \omega_0}{\partial u_1} - k^2 u_1, \\ \mathrm{I}_2 = \dfrac{\partial \log \vartheta_2(v)}{\partial u_1} - \dfrac{\partial \log \vartheta_2(v)}{\partial u_2} - \dfrac{\partial \omega_2}{\partial u_1} + \dfrac{\partial \omega_2}{\partial u_2} - \lambda_1^2 \mu_1^2 (k_1^2 u_1 + k^2 u_2), \\ \mathrm{I}_3 = k^2 \dfrac{\partial \log \vartheta_3(v)}{\partial u_1} - \dfrac{\partial \log \vartheta_3(v)}{\partial u_2} - k^2 \dfrac{\partial \omega_0}{\partial u_1} + \dfrac{\partial \omega_0}{\partial u_2} + \dfrac{k_1^2 \lambda_k^2 \mu_k^2}{k^2} u_1, \\ \mathrm{I}_4 = \lambda^2 \dfrac{\partial \log \vartheta_4(v)}{du_1} - \dfrac{\partial \log \vartheta_4(v)}{du_2} - \lambda^2 \dfrac{\partial \omega_4}{du_1} + \dfrac{\partial \omega_4}{du_2} - \lambda_1^2 \mu_\lambda^2 \left(\dfrac{\lambda_k^2}{\lambda^2} u_1 - k^2 u_2\right), \\ \mathrm{I}_5 = \mu^2 \dfrac{\partial \log \vartheta_5(v)}{du_1} - \dfrac{\partial \log \vartheta_5(v)}{\partial u_2} - \mu^2 \dfrac{\partial \omega_5}{\partial u_1} + \dfrac{\partial \omega_5}{\partial u_2} + \mu_1^2 \mu_\lambda^2 \left(\dfrac{\mu_k^2}{\mu^2} u_1 - k^2 u_2\right), \\ \omega_\beta = \dfrac{1}{2\vartheta_\beta}\left[\theta''_\beta(u_1)_0 u_1^2 + 2\theta''_\beta(u_1, u_2)_0 u_1 u_2 + \theta''_\beta(u_2)_0 u_2^2\right]. \end{cases}$$

» Il n'existe pas d'autres cas spéciaux.

» Ces résultats sont complètement analogues à ceux du domaine des fonctions elliptiques qui se trouvent pages 15 et suivantes des célèbres *Applications des fonctions elliptiques* de M. Hermite. En outre, nous renvoyons à une lettre de M. Fuchs à M. Hermite, qui se trouve au Tome LXXXV des *Comptes rendus*.

» II. Nous traitons maintenant le cas $m = 2$. Les grandeurs A, B, C, D s'écrivent

$$(4)\begin{cases} \mathrm{A} = 10 r_0, \quad \mathrm{B} = 8 r_1 - 5 p_1 r_0, \quad \mathrm{C} = 6 r_2 - 4 p_1 r_1 + 4 p_1^2 r_0 - 6 p_2 r_0, \\ \mathrm{D} = 4 r_3 - 3 p_1 r_2 + 3 p_1^2 r_1 - 3 p_1^3 r_0 - 4 p_2 r_1 + 7 p_1 p_2 r_0. \end{cases}$$

» La valeur de p_1 reste arbitraire, tandis que p_2 est déterminé par l'équation

$$(5) \qquad r_0 p_1 p_2^2 + (-3 p_1^2 r_0 + 2 p_1 r_0 - r_2) p_1 p_2 - \mathrm{R}(-p_1) = 0.$$

» Onze cas spéciaux se présentent. Dans le premier cas, les racines de l'équation

$$\mathrm{G}(t) = t^2 + p_1 t + p_2 = 0$$

sont égales entre elles. Alors t satisfait à l'équation biquadratique

(6) $$R'(t) = 0.$$

» Dans ce cas, il y a donc quatre valeurs spéciales de t et autant de valeurs correspondantes de p_1 et p_2 déterminées des équations

$$p_1 = -2t, \qquad p_2 = t^2.$$

» Comme intégrales, nous pouvons choisir les grandeurs

$$\frac{\vartheta_1(v+a)\vartheta_1(v-a)}{\vartheta_0^2(v)} \quad \text{et} \quad \frac{\vartheta_1(v+a)\vartheta_1(v-a)}{\vartheta_0^2(v)} I_t,$$

où l'on a posé

(7) $$\left\{\begin{aligned} I_t = {} & \frac{\partial \log \vartheta_1(v+a)\vartheta_1(v-a)}{\partial u_1} \\ & - t\frac{\partial \log \vartheta_1(v+a)\vartheta_1(v-a)}{\partial u_2} - 2\frac{\partial \omega_0}{\partial u_1} + 2t\frac{\partial \omega_0}{\partial u_2} + 2c_1 u_1 + 2c_2 u_2, \end{aligned}\right.$$

$$c_1 t^2 = -2R(t) + t(1-k^2 t),$$
$$c_2 = \lambda^2 \mu^2 t(1-k^2 t).$$

» Les dix cas qui restent peuvent se ramener au même point de vue.

» L'équation

$$G(t) = 0$$

a deux racines différentes l'une de l'autre, t_α et t_β, qui peuvent prendre successivement les valeurs 0, 1, $\frac{1}{k^2}$, $\frac{1}{\lambda^2}$, $\frac{1}{\mu^2}$. Cela fait dix cas. Puis il vient

$$p_1 = -t_\alpha - t_\beta, \qquad p_2 = t_\alpha t_\beta.$$

» Deux intégrales des équations différentielles correspondantes s'écrivent

$$\frac{\vartheta_\alpha(v)}{\vartheta_0(v)}\frac{\vartheta_\beta(v)}{\vartheta_0(v)} \quad \text{et} \quad \frac{\vartheta_\alpha(v)}{\vartheta_0(v)}\frac{\vartheta_\beta(v)}{\vartheta_0(v)} I_{\alpha\beta},$$

où l'on a posé

(8) $$I_{\alpha\beta} = c_\alpha I_\alpha + c_\beta I_\beta.$$

c_α et c_β sont des constantes qui se déterminent facilement.

» Il n'existe pas d'autres cas spéciaux.

» Les considérations correspondantes dans la *Théorie des fonctions elliptiques* se trouvent, entre autres, pages 107 et suivantes des *Applications* citées de M. Hermite. »

PHYSIQUE. — *Sur un mode d'entretien du pendule.* Note de M. **A. Guillet**, présentée par M. Lippmann.

« M. Lippmann a conçu et réalisé un pendule entretenu sans perturbation et dont le fonctionnement repose sur la proposition suivante ([1]) :

» *Si deux impulsions égales sont imprimées au pendule en un même point de sa trajectoire, l'une à la montée et l'autre à la descente, les perturbations qu'elles produisent sont égales et de sens contraire.*

» La perturbation totale est donc rigoureusement nulle, quand même les impulsions n'auraient pas lieu exactement au passage par la verticale.

» J'ai satisfait à ces conditions en produisant les impulsions au moyen des courants d'induction dus à la fermeture et à l'ouverture d'un circuit inducteur; le pendule ouvre et ferme le circuit inducteur, lorsqu'il passe par la verticale dans les deux sens.

» Voici le mécanisme de l'entretien d'un pendule, d'une installation rapide et commode, que j'ai construit et étudié au laboratoire de la Sorbonne.

» Un doigt triangulaire i (*fig.* 1) de faible masse est fixé par son centre de gravité sur le milieu d'un fil d'argent très fin, tendu horizontalement. Il est relié au pendule SL par le fil de cocon qd. A l'aller, lorsque le pendule passe par la verticale en se rendant vers le doigt, celui-ci vient reposer sur une lame de platine α. Le circuit primaire, dont les extrémités aboutissent aux deux pièces isolées s, α, se trouve alors fermé. Le courant inducteur, d'intensité I, développe, en s'établissant dans l'un des circuits d'un petit transformateur B, une quantité d'électricité KI qui s'écoule instantanément à travers la bobine b en produisant une *impulsion attractive* sur l'aimant NS solidaire du pendule. Au retour, le pendule soulève le doigt i à l'instant où il passe par la verticale, la quantité d'électricité KI, induite à l'ouverture du courant inducteur, s'écoulant dans la bobine b dans un sens opposé à celui de l'électricité précédemment induite, produit une *impulsion répulsive* qui favorise encore le mouvement du pendule.

» Pour régler le contact on s'aide d'un téléphone intercalé dans le circuit inducteur, ou dans le circuit induit. *L'équidistance des tops* indique que le courant inducteur est fermé et ouvert à l'instant des passages par la verticale. Pour une amplitude de quelques minutes les levées et les appuis du doigt i doivent se faire nettement. La vis α ou dans d'autres modèles les vis calantes du trépied K qui supporte tout l'appareil permettent de régler le contact.

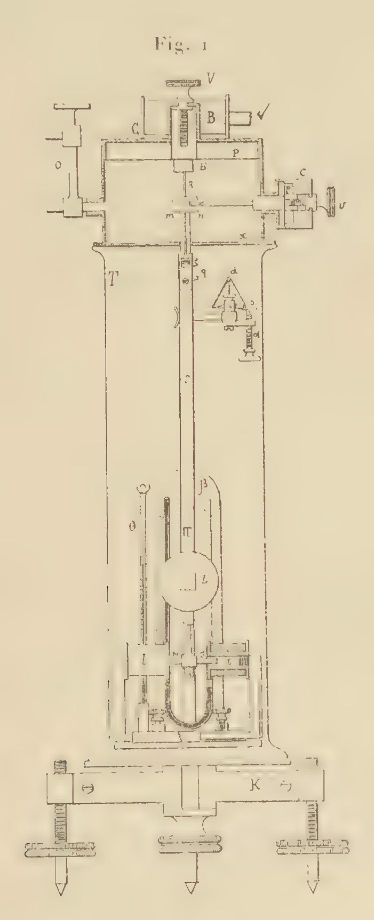
» Pour faire fonctionner et régler l'appareil dans le vide, ou même dans

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. CXXII, séance du 13 janvier 1896.

un gaz quelconque, il faut que l'on puisse agir sur la longueur du pendule sans introduire de l'air dans l'éprouvette. Comme les mouvements de réglage n'ont pas une grande amplitude, on satisfait à cette condition en commandant le pendule et l'étau de suspension par l'intermédiaire de membranes métalliques convenablement fixées et d'un jeu suffisant.

» Le pendule représenté (*fig.* 1) fonctionne dans le vide; il est construit de la manière suivante : la lame de suspension a été fixée à l'extrémité pleine d'un écrou E soudé au milieu d'une membrane P dont les bords sont soudés aux parois du cha-

Fig. 1



peau C. La vis V qui s'engage dans la partie supérieure de la pièce E permet de faire fléchir la membrane et, par suite, de déplacer le pendule d'environ 15^{mm}. Comme la lame a passé entre les mâchoires *m*, *n* d'un étau, il est facile, en agissant sur la vis *v* qui déplace la pièce *n*, de serrer nettement le ressort *a* après en avoir fait varier micrométriquement la longueur utile. La vis *v* est montée sur la membrane *p* placée à l'intérieur de la boîte latérale *c* comme la vis V sur la membrane P. Toutes les

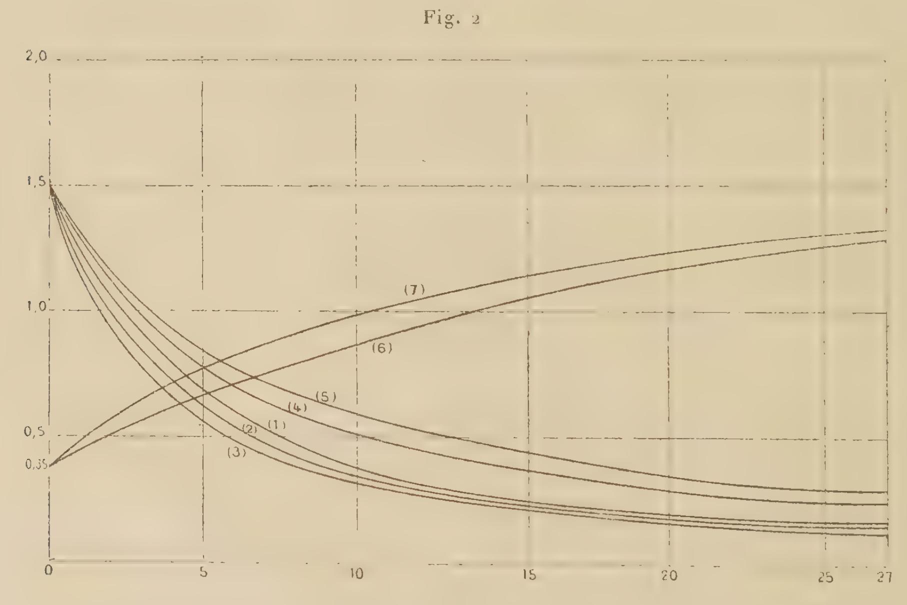
pièces précédentes sont portées par un chapeau métallique C dont le bord rodé x s'appuie sur la couronne terminale, également rodée, d'une éprouvette T. On voit en O un robinet à pointeau, en β un baromètre tronqué et en θ un thermomètre.

» Le procédé d'entretien par induction réduit au minimum les organes mécaniques auxiliaires toujours sujets à dérangement; il est d'une sûreté absolue démontrée par quatre mois, d'un fonctionnement constamment contrôlé.

» Il m'a paru le plus pratique des modes d'entretien que j'ai étudiés. *Un seul élément Callaud* du modèle ordinaire suffit à l'entretien et cela pendant plus d'un mois sans qu'on ait à ajouter du sulfate de cuivre. Il importe de n'employer qu'un très faible courant. Il n'y a pas trace d'étincelle au contact, sauf dans le cas où l'on emploierait un contact à mercure. Le pendule se met en marche de lui-même dès qu'on ferme le circuit inducteur et prend rapidement son amplitude de régime, que l'on *gradue* à volonté en enfonçant plus ou moins le noyau de fer doux v dans la bobine B. Il est facile de maintenir une amplitude de quelques minutes.

» On voit (*fig.* 2) les courbes de mise en marche (7), (6) et d'amortissement (2), (3) dans le vide (2^cm^ de mercure) et dans l'air, relatives à un pendule d'environ 40^cm^

Fig. 2



de longueur chargé d'une lentille de 400^gr^ et portant un aimant de 4^mm^ de diamètre et de 48^mm^ de longueur. La part de l'amortissement due à l'effet Lenz est manifestée par la comparaison des courbes (1) et (3). Les courbes (4) et (5) représentent l'amor-

tissement dans l'air et dans le vide, le fer doux étant supprimé et l'élément Callaud maintenu.

» Le mouvement d'un pendule successivement libre et entretenu a été comparé à celui d'un pendule auxiliaire approximativement synchrone du premier. Les oscillations des deux pendules s'inscrivaient, au début et à la fin de chaque phase d'observation (dont la durée était d'environ deux cents périodes) sur un cylindre maintenu *en rotation uniforme* au moyen d'un moteur électrique régularisé.

» La durée d'une oscillation était représentée sur le cylindre par une longueur d'environ 1^m. Le rapport des périodes des deux pendules a été trouvé constant à 10^{-6} près, le pendule étudié étant *libre* ou *entretenu*. C'est la précision limite que le procédé de comparaison que j'ai employé me permettait d'atteindre. Voici les nombres fournis par l'une des nombreuses séries de mesures également bonnes qui ont été faites :

Sans entretien	$\frac{T}{T'} = 1,0009759$
Avec entretien.....................	» $= 1,0009758$
Avec entretien.....................	» $= 1,0009754$
Sans entretien.....................	» $= 1,0009762$

» Ces résultats montrent l'égalité des périodes et la stabilité de fonctionnement d'un pendule avec ou sans entretien. »

PHYSIQUE. — *Sur le passage des ondes électromagnétiques d'un fil primaire à un fil secondaire qui lui est parallèle* (¹). Note de M. C. **Gutton**, présentée par M. Poincaré.

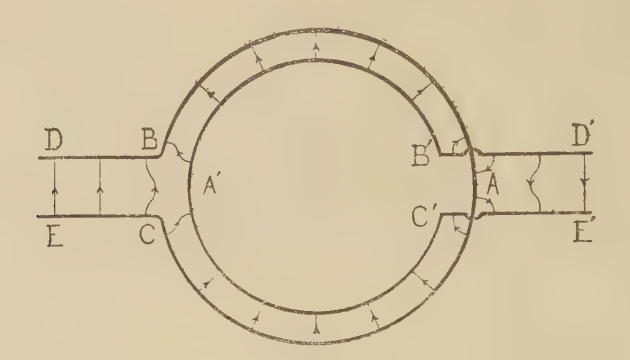
« Lorsque des ondes hertziennes se propageant le long d'un fil arrivent à l'extrémité de ce fil, elles sont réfléchies sans changement de sens de la force électrique. J'ai signalé (*Comptes rendus* du 12 avril 1898) que ces ondes étaient transmises, sans changement de phase, de l'extrémité de ce fil à l'extrémité en regard d'un fil secondaire tendu dans le prolongement du premier.

» Si l'on transmet des ondes le long de deux fils parallèles, dont les extrémités sont réunies par un pont, la force électrique est constamment

(¹) Travail fait au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy.

nulle au milieu de ce pont. Je me suis proposé de rechercher comment s'effectue le passage des ondes sur un fil secondaire disposé parallèlement au fil primaire dans la région voisine du point de force électrique nulle.

» Les extrémités BC des fils primaires sont réunies par un pont BAC ayant la forme d'un cercle de 50^{cm} de diamètre. Dans le même plan est disposé un fil B′A′C′ formant un second cercle de diamètre un peu moindre et concentrique au premier. Ce cercle réunit les extrémités B′ et C′ d'une



ligne de deux fils parallèles (B′D′, C′E′). On constate que les ondes issues de l'excitateur le long de la ligne primaire (DB, EC) passent en partie le long de la ligne secondaire (B′D′, C′E′), par l'intermédiaire des deux cercles concentriques. Ce dispositif est analogue à celui qui servirait à produire un courant induit dans une bobine placée à l'intérieur d'une bobine inductrice et ayant même axe que celle-ci.

» Pour rechercher si le passage d'une onde du conducteur primaire au conducteur secondaire était accompagné d'un changement de phase, j'ai employé la méthode suivante : Deux lignes formées chacune de deux fils parallèles partent des deux pôles d'un même excitateur. A l'extrémité de ces lignes, je fais agir les ondes, transmises par chacune d'elles, sur un même résonateur disposé de telle sorte que les deux ondes produisent sur lui des effets inverses si elles arrivent en concordance, tandis que ces effets s'ajoutent si les ondes diffèrent d'une demi-période. Dans le premier cas, l'étincelle disparaît à la coupure du résonateur; dans le second, elle atteint une longueur maximum. Si les deux lignes sont formées de fils continus, l'étincelle disparaît lorsque ces deux lignes ont des longueurs égales. Si maintenant on interrompt l'une des lignes à une distance quelconque de l'excitateur et que l'on transmette l'onde à une ligne secondaire au moyen des deux cercles concentriques, disposés comme je l'ai indiqué plus haut,

on constate, au contraire, que l'étincelle a une longueur maximum quand les deux ondes ont parcouru des chemins égaux entre l'excitateur et le résonateur (les parties, où les fils primaire et secondaire sont parallèles, ne doivent être comptées qu'une fois). Le passage de l'onde d'un fil à l'autre a donc introduit *une différence de phase d'une demi-période*, autrement dit a renversé le sens de la force électrique. Si l'on renverse également le sens de cette force le long de la ligne formée de fils continus, ce qui peut se faire en croisant les deux fils de cette ligne en un point quelconque de son parcours, on rétablit la concordance entre les deux ondes, et l'étincelle du résonateur s'éteint lorsque les longueurs de fils parcourues par chacune des ondes sont égales.

» Cette seconde manière d'opérer est plus précise parce que la longueur de la ligne continue qui correspond à une extinction de l'étincelle se détermine mieux que celle qui correspond à un maximum. Ces expériences ont été faites avec différents excitateurs produisant des ondes de 8 à 22^{m} de longueur. La longueur de chacune des lignes était de $51^{m},80$.

» J'ai cherché si la forme du train d'ondes émis par une étincelle de l'excitateur était modifiée par le passage d'un fil à un autre. Pour cela, j'ai déterminé, à l'aide de la méthode électrométrique indiquée par M. Bjerknes [1], la forme des ondes, tant le long des fils primaires que des fils secondaires. J'ai trouvé que l'excitateur émettant des oscillations pendulaires amorties, les ondes secondaires étaient de même forme et avaient la *même période* et le *même amortissement*; seulement l'amplitude de l'oscillation est diminuée par le passage des ondes au conducteur secondaire.

» Cet affaiblissement tient à ce qu'une partie de l'onde est réfléchie le long de la ligne primaire. A l'aide d'un résonateur placé entre les fils primaires, j'ai déterminé la position du nœud le plus voisin des deux cercles concentriques et l'ai trouvé au même point lorsque le cercle secondaire était en place, ou lorsque, celui-ci étant enlevé, l'onde était réfléchie intégralement. Dans les deux cas, la réflexion s'effectue donc de la même manière, c'est-à-dire avec un changement de sens de la force électrique.

» La considération des lignes de force électrique permet donc de se rendre compte des résultats précédents. Une ligne de force située dans le plan des fils primaires se propage parallèlement à elle-même, ses deux extrémités aboutissant en deux points en regard pris sur les deux fils. Cette ligne de force se présente tangentiellement au cercle secondaire en A'. La

(1) Bjerknes, *Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 513; 1891.

force devant toujours être normale aux surfaces conductrices, au moment où la ligne de force atteint le conducteur secondaire, elle se coupe en deux parties qui se propagent ensuite de part et d'autre du point A′ et qui réunissent les points en regard des cercles primaire et secondaire. Au point A′, la force est nulle. Le changement de phase d'une demi-période, éprouvé par l'onde secondaire, s'explique par le fait qu'une ligne de force a ses extrémités de signes contraires aux points en regard des cercles primaire et secondaire; les courants sont ainsi de sens contraire en ces deux points. Au point A du cercle primaire, les deux parties de la ligne de force se ressoudent en une ligne de force unique, qui se propage le long des fils secondaires et dont le sens est inverse de celui qu'elle avait le long des fils primaires.

» En dehors du plan des fils, il y a des lignes de force formant des arcs qui aboutissent à deux points du cercle primaire équidistants de A. Certaines de ces lignes de force se propagent sans atteindre le cercle secondaire. Ce sont elles qui, après leur arrivée au point A, reviennent en arrière et forme l'onde réfléchie. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline* [1]. Note de M. **André Job**, présentée par M. Troost.

« On a signalé déjà [2] l'action des oxydants sur les dissolutions de cobalt dans les carbonates alcalins. Si l'on prend une solution de bicarbonate de potassium, et qu'on y verse goutte à goutte la solution d'un sel de cobalt, on a un liquide limpide et rose. Si l'on y ajoute alors une petite quantité d'eau oxygénée ou d'eau bromée, il prend une belle couleur verte. C'est là un réactif extrêmement sensible, et pour le cobalt, et pour l'oxydant. Pour le cobalt en particulier, on peut le déceler facilement à la dilution de 4^{mgr} par litre, et l'on peut même en reconnaître la présence dans des solutions de nickel où le cobalt lui est associé dans la proportion de 1 pour 100.

» Les divers auteurs qui se sont occupés de cette réaction ont essayé en vain de séparer le composé qui se forme dans ces liqueurs vertes. Si on les sature de cobalt et qu'on les évapore à froid, elles ne tardent pas à déposer

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

(2) Field, *Journal of the chemical Society*; 1862.

une poudre brune d'oxyde. On n'a pas réussi davantage à déterminer la quantité d'oxygène fixé par le cobalt dans cette réaction. Durrant [1] exprime l'opinion que le cobalt se trouve dans ces solutions à l'état cobaltique. Il en donne une preuve très incertaine fondée sur l'analyse du précipité vert gélatineux, instable, qu'on peut séparer des liqueurs vertes en y versant un excès de sel de cobalt additionné d'un excès d'eau oxygénée. Mac Connell et Hanes [2] dosent le gaz carbonique qui se dégage dans la réaction, et tirent de leurs expériences, aussi incertaines que les précédentes, la conclusion que le cobalt est entré en combinaison avec le potassium sous forme de cobaltite CoO^3K^2. On voit que la question demeure entière, et qu'il reste à éclaircir le point le plus important, savoir : quel est dans la liqueur verte le rapport du cobalt à l'oxygène fixé?

» L'emploi du réactif ferreux que j'ai fait connaître m'a donné immédiatement le résultat. Quand on verse la solution verte dans le réactif ferreux, elle est réduite instantanément et devient rose. J'ai peroxydé une quantité connue de cobalt, j'ai ajouté la liqueur verte à une quantité connue de réactif ferreux, et j'ai dosé par l'iode le reste de ce réactif. Les nombres trouvés m'ont donné très exactement la formule de peroxydation, qui est celle-ci

$$2CoO + O = Co^2O^3.$$

» La seule difficulté était de s'assurer de la peroxydation complète du cobalt. Pour cela, ayant préparé la liqueur alcaline cobalteuse, j'y ai mis un grand excès d'eau oxygénée. Je l'ai abandonnée à froid, et j'ai constaté qu'elle perdait de l'oxygène pendant quelques jours, puis, que sa composition restait constante et correspondait à la formule Co^2O^3. On peut arriver beaucoup plus rapidement au même résultat en versant le sel neutre de cobalt dans un mélange préparé à l'avance de bicarbonate de potassium et d'eau oxygénée. Dans ces conditions, la liqueur perd en quelques instants tout l'excès d'oxygène, et la formule est encore Co^2O^3. On peut d'ailleurs la porter à l'ébullition pendant quelques minutes sans que sa composition varie. Mais une ébullition prolongée amènerait la décoloration de la liqueur avec dépôt de sesquioxyde. Il est intéressant de noter que le cobalt, ainsi porté directement à l'état cobaltique au sein de la solution alcaline, y est environ dix fois plus soluble qu'à l'état cobalteux.

---

(1) *Proceedings of the chemical Society;* april 1896.
(2) *Journal of the chemical Society;* may 1897.

» Les solutions vertes sont décomposées par la soude, même étendue. Ce fait semble devoir écarter l'hypothèse de la présence d'un acide du cobalt dans ces solutions. Pourtant il y a dégagement de gaz carbonique dans la réaction, ainsi que l'ont noté MM. Mac Connell et Hanes. J'ai étudié avec soin ce dégagement gazeux. La difficulté consistait ici dans ce fait que, si les liquides employés ne sont pas saturés d'avance de gaz carbonique, ils en retiennent à l'état dissous après l'expérience ; s'ils sont saturés, au contraire, ils en dégagent spontanément. J'ai effectué les réactions dans une éprouvette sur la cuve à mercure, et j'ai fait deux séries de mesures, les unes par défaut, avec des liquides non saturés de gaz carbonique, les autres par excès avec des liquides additionnés d'eau de Seltz, et j'ai fini par resserrer assez les résultats pour fixer avec certitude la formule du dégagement gazeux. J'ai trouvé qu'à chaque atome de cobalt peroxydé correspond une molécule de gaz carbonique dégagé. La formule de MM. Mac Connell et Hanes ferait prévoir quatre molécules, elle doit donc être rejetée ; et si l'on a égard à la propriété connue du cobalt de donner facilement des hydrocarbonates, on traduira les résultats par cette hypothèse très simple : il y a eu formation d'un hydrocarbonate cobaltique dissous, et la formule de la réaction est :

$$2[(CO^3H)^2Co] + H^2O^2 = Co^2.(OH)^4.(CO^3H)^2 + 2CO^2.$$

» Je ferai remarquer que ces expériences donnent en même temps l'oxygène fixé par la liqueur, puisqu'elles permettent de mesurer l'oxygène dégagé par un volume connu d'eau oxygénée.

» Les résultats ont pleinement confirmé ceux qu'avait fournis le réducteur ferreux, et la formule d'oxydation du cobalt en liqueur alcaline est désormais fixée.

» De ce qui précède on tire aisément une méthode d'analyse rapide du cobalt, même associé au nickel et au fer : car le nickel ne s'oxyde pas dans ces conditions, et le sel ferrique n'est pas réduit par le pyrophosphate ferreux. On opère ainsi : dans une solution de bicarbonate de potassium additionnée d'un excès d'eau oxygénée, on verse la liqueur contenant le cobalt, on chauffe légèrement pendant quelques minutes, on dose par le réactif ferreux et par l'iode l'oxygène fixé, et l'on trouve ainsi la quantité de cobalt : les résultats que j'ai obtenus sont aussi concordants que ceux que fournit l'électrolyse. On peut même faire l'analyse sans autres réactifs que le fer et le cobalt. En effet, la liqueur cobaltique passe du vert au rose quand on la verse dans le réducteur ferreux, et quand celui-ci est oxydé,

quelques gouttes de cobalt suffisent pour faire virer complètement du rose au vert. On peut facilement, dans ce virage, repérer une teinte lilas analogue à la teinte sensible des expériences de polarisation. Dès lors on peut doser directement le cobalt par le fer : il suffit de comparer par le réducteur ferreux la liqueur inconnue de cobalt à une liqueur connue et titrée d'avance. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : Composés du rhodium.* Note de MM. A. Joly et E. Leidié, présentée par M. Troost.

« Les azotites doubles que le rhodium forme avec le potassium, le sodium et le baryum, azotites que l'un de nous a précédemment décrits ([1]), se décomposent sous l'influence de la chaleur en donnant des sels comparables à ceux que nous avons déjà obtenus en partant des azotites analogues que forment le ruthénium et l'iridium ([2]).

» La décomposition de ces azotites commence à 360°, mais elle est lente ; et alors, ou bien elle est incomplète, ou bien elle donne, par suite de la prolongation de l'opération, une série de réactions secondaires qui rendent variable la composition du produit final. Les températures les plus favorables à l'obtention de produits identiques sont celles qui sont comprises entre 440° (*étuve à vapeur de soufre*) et celles que l'on définit par le terme de *rouge naissant :* ce sont les produits obtenus dans l'intervalle de ces températures que nous avons étudiés.

» I. *Azotite de rhodium et de potassium* $Rh^2(AzO^2)^6.6AzO^2K$. — Chauffé à 440° dans le vide, il se décompose brusquement ; les produits gazeux, recueillis à l'aide d'une trompe à mercure, sont constitués uniquement par de l'azote et par du bioxyde d'azote, mélangés en proportions variables suivant la conduite de l'opération, savoir, en moyenne : 14 pour 100 d'azote et 86 pour 100 de bioxyde d'azote, ou bien 28 pour 100 azote et 72 pour 100 de bioxyde d'azote, suivant qu'ils ont été extraits à mesure de leur production, ou qu'ils ont été laissés en contact jusqu'à la fin de la réaction avec les produits de la décomposition. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir, puis on traite le résidu par l'eau, qui enlève un mélange d'azotite et d'azotate de potassium (sans potasse libre) et laisse pour résidu une poudre noire

---

([1]) E. Leidié, *Comptes rendus,* t. CXI, p. 106 ; 1890.

([2]) A. Joly et E. Leidié, *Comptes rendus,* t. CXVIII, p. 468 ; 1894 ; et t. CXX, p. 1341 ; 1895.

d'apparence cristalline. Celle-ci, après lavages complets et dessiccation à 105°-110°, se dissout partiellement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, en donnant lieu à un dégagement de chlore et à la formation d'une liqueur rouge renfermant du sesquichlorure de rhodium.

» Cette matière, pendant les lavages, se transforme en un produit hydraté, et celui-ci ne perd son eau que lentement, quand on le soumet dans le vide à des températures assez élevées en présence d'une substance déshydratante; on a donc dû, pour faire entrer cette eau en ligne de compte, la chasser complètement avant de procéder à l'analyse du composé qui a été effectuée de la façon suivante : après avoir constaté que, chauffée dans le vide à 360°, elle ne perdait plus de son poids, et qu'elle ne contenait ni produits solubles, ni azote, la matière a été réduite dans l'hydrogène, et, après refroidissement dans un courant d'acide carbonique, traitée par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le rhodium réduit reste indissous, on le sèche dans un courant d'hydrogène et on le laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique; la liqueur renferme le métal alcalin sous forme de chlorure que l'on dose par évaporation à sec et calcination au rouge (dans le cas particulier du baryum, ce métal est dosé à l'état de sulfate). L'oxygène est dosé par différence.

» L'analyse donne donc la composition centésimale de cette substance; on en déduit les rapports suivant lesquels sont unis les éléments qui la constituent. Dans ce cas particulier, elle est représentée par les rapports moyens : $Rh^6K^{2,09}O^{13,15}$, abstraction faite de l'eau d'hydratation. Dans d'autres expériences, où l'azotite double a été décomposé en le portant, enfermé dans un creuset couvert, dans un moufle préalablement chauffé au rouge naissant, la substance obtenue possédait une composition représentée par les rapports moyens $Rh^6K^{2,07}O^{12,83}$, calculés de la même façon.

» Si l'on tient compte d'un petit excès d'alcali qu'il est difficile d'éliminer, et si l'on considère que l'oxygène est dosé par différence, on peut admettre que la composition de la matière anhydre est représentée par les rapports $Rh^6K^2O^{13}$, soit $(6RhO^2, K^2O)$; quant au nombre de molécules d'eau d'hydratation, il est compris, suivant les préparations, entre des limites qui varient entre 6 et $8H^2O$.

» Opère-t-on la décomposition de cet azotite à des températures de plus en plus élevées, on obtient pour le produit insoluble dans l'eau une composition qui s'éloigne de plus en plus des rapports précédents; la proportion de potassium diminue jusqu'à devenir nulle et alors le corps ne dégage plus de chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

» II. *Azotite de rhodium et de sodium* $Rh^2(AzO^2)^6.6AzO^2Na$. — Les résultats des expériences sont identiques. La composition du produit cherché peut se représenter par les rapports moyens : $Rh^6Na^{1,58}O^{13,16}$. Mais si nous rapportons ces proportions non plus à Rh^6 mais à Na^2, nous obtenons les nouveaux rapports $Rh^8Na^{2,10}O^{17,78}$

ce qui nous permet de considérer la substance comme ayant pour composition $(8RhO^2,Na^2O)$, abstraction faite de 11 à $12H^2O$ suivant les préparations analysées; cette substance dégage aussi du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

» III. *Azotite de rhodium et de baryum anhydre* : $Rh^2(AzO^2)^6, Ba^3(AzO^2)^6$. — Mêmes résultats que dans les deux cas précédents : la matière obtenue dégage aussi du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La composition est exprimée par les rapports moyens : $Rh^6Ba^{0,52}O^{12,35}$, ou, en rapportant tout à Ba correspondant à K^2, par les rapports $Rh^{12}Ba^{1,04}O^{24,70}$; cette matière possède donc la composition : $(12RhO^2BaO)$, abstraction faite de 15 à $16H^2O$ d'hydratation, suivant les préparations analysées.

» *Conclusions.* — 1° L'existence d'un oxyde de rhodium RhO^2 avait été soupçonnée par Claus, mais la constitution ne lui en était pas connue, car il hésitait à lui donner la formule RhO^2 ou une formule double

$$Rh^2O^4 = RhO, RhO^3.$$

La formation de composés salins engendrés par cet oxyde RhO^2, ou plutôt par les produits de condensation de son hydrate, l'acide rhodeux $RhO^2, H^2O = RhO(OH)^2$, savoir par :

L'acide hexarhodeux	$6[RhO(OH)^2] - 5H^2O = 6RhO^2, H^2O$
L'acide octorhodeux........	$8[RhO(OH)^2] - 7H^2O = 8RhO^2, H^2O$
L'acide dodécarhodeux	$12[RhO(OH)^2] - 11H^2O = 12RhO^2, H^2O$

est un argument en faveur de la formule RhO^2 du peroxyde, et une preuve de la fonction acide de ce corps : les rhodites $6RhO^2.K^2O$, $8RhO^2.Na^2O$, $12RhO^2.BaO$ correspondent respectivement à ces divers hydrates condensés.

» 2° La formation de ces sels peut être représentée par l'une des deux équations suivantes basées sur l'analyse des produits de décomposition :

$$3[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6] = (6RhO^2.K^2O) + 6AzO^2K + 10AzO^3K + 3Az + 17AzO,$$
$$3[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6] = (6RhO^2.K^2O) + 4AzO^2K + 12AzO^3K + 5Az + 15AzO.$$

» 3° Ces rhodites constituent un point de rapprochement entre le rhodium et d'autres métaux auxquels on a déjà comparé ce métal, comme par exemple le chrome, le cobalt, le manganèse; ils sont en effet analogues aux chromites, cobaltites et manganites préparés par G. Rousseau.

» 4° La préparation de ces rhodites nous a fourni un exemple de plus en faveur du caractère général de la réaction que nous avions déjà appliquée aux composés analogues du ruthénium et de l'iridium, savoir

la formation de composés peroxydés (à l'état de sels) due à la décomposition pyrogénée de certains azotites doubles alcalins de ces métaux. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réduction de tungstates au feu de cuisson de la porcelaine.* Note de M. **Albert Granger**, présentée par M. Troost.

« Les premières tentatives pour utiliser en céramique les composés du tungstène furent faites à Sèvres par M. Lauth. Elles ne furent pas poursuivies et furent abandonnées pour d'autres, plus intéressantes par leurs résultats positifs. J'ai pensé que, étant donnée la facilité avec laquelle l'anhydride tungstique était facilement réduit, il devait y avoir possibilité d'obtenir l'oxyde Tu^2O^5 dans les cuissons en feu réducteur et qu'il y avait lieu de refaire de nouvelles expériences dans d'autres conditions.

» On sait que, lorsqu'on ajoute de l'anhydride tungstique à un silicate fusible, tel qu'un verre ou une couverte, ce corps devient complètement blanc et s'opacifie. Ce phénomène se produit avec des teneurs même très faibles en anhydride tungstique. Je crois que ce fait peut facilement s'expliquer, si l'on tient compte de la formation de silicotungstates; il y a mise en liberté de silice, provenant de la couverte ou du verre qui rend la masse opaque, et formation d'un silicotungstate. L'examen de la composition des silicotungstates montre l'énorme quantité d'anhydride tungstique qu'ils renferment; on voit dès lors la nécessité, pour éviter l'expulsion de la silice, d'employer suffisamment de composé tungstique pour transformer toute la silice en anhydride silicotungstique. Cette dernière condition est irréalisable, car il faut introduire un poids d'anhydride tungstique tel que la couverte ne fond plus et reste à l'état poreux sur la porcelaine.

» J'ai songé alors à employer comme couverte un tungstate et j'ai choisi un tungstate suffisamment acide, tel que $M^2O.4TuO^3$. Pour obtenir un produit d'une fusibilité convenable, c'est-à-dire pouvant glacer sans couler le long des parois, j'ai formé ma couverte d'un tungstate mixte de baryum et de sodium, le tungstate de baryum étant trop réfractaire et le tungstate de sodium trop fusible (ce tungstate mixte est toujours un tétratungstate, les proportions des bases étant toujours calculées, de manière que pour 4 molécules d'anhydride la somme des bases fasse toujours 1). En cuisant de la porcelaine avec cette couverte vers 1250° en feu réducteur, j'ai obtenu des teintes bleues, allant d'un bleu clair à l'indigo. Suivant les proportions

des bases, la quantité de couverte posée, le ton variera; en outre, par l'addition de borax ou de phosphates, on pourra encore produire des changements.

» J'ai pensé qu'il serait intéressant de présenter ces résultats à la suite de la Communication de M. Hallopeau. On voit, en effet, que les tétratungstates en présence des gaz réducteurs du foyer peuvent donner aussi de l'oxyde bleu de tungstène. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les terres yttriques provenant des sables monazités.* Note de M. G. **Urbain** ([1]), présentée par M. Friedel.

« J'ai indiqué, dans une précédente Communication, les résultats de mes premières recherches sur le fractionnement des éthylsulfates des terres de la série de l'yttria. Mes recherches ultérieures sur le même sujet les ont confirmés en les complétant. Cette méthode est surtout propre à séparer ces mélanges complexes en groupes de corps sur lesquels les autres méthodes indiquées deviennent plus aisément applicables. La présence inévitable de portions intermédiaires tient principalement à ce que les composants de l'yttria brute ne se séparent pas les uns des autres d'une manière également nette. S'il est aisé d'obtenir des dissolutions renfermant de l'erbium et rigoureusement exemptes d'holmium, il est extrêmement difficile d'éliminer complètement l'erbium des fractions riches en holmium. De même, si les terbines sont rejetées très aisément dans les têtes, l'yttrium se dissémine dans presque toutes les fractions.

» L'existence, précédemment indiquée, d'une limite inférieure de fractionnement de poids atomique moyen 97 tient uniquement à la difficulté que l'on éprouve à séparer de l'yttrium de petites quantités de terbines. La majorité des terbines est en général précipitée par le sulfate potassique quand on cherche à éliminer, à l'aide de ce réactif, les dernières traces de didyme que maintiennent en dissolution les terres de l'yttria, de sorte que l'yttria reste souillée d'une certaine quantité des terres du groupe des terbines, et ce mélange de poids atomique moyen 97 environ présente dès lors une fixité remarquable.

» MM. Schützenberger et Boudouard ont les premiers attiré l'attention de l'Académie sur cette limite de fractionnement, mais sans en avoir déterminé exactement la nature.

([1]) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

» J'ai admis, dans une Note antérieure, qu'elle renfermait surtout de l'yttrium et, depuis, j'ai résolu le problème d'une façon complète en isolant de cette matière l'yttrium à poids atomique 89 et des terres du groupe des terbines dont le poids atomique a atteint 151,4, nombre qui est encore probablement au-dessous de la réalité.

» Dans les queues du fractionnement des éthylsulfates qui ne renfermaient plus que de l'yttrium, de l'erbium vrai et de l'ytterbium, j'ai pu isoler aisément de l'yttrium à poids atomique voisin de 89 par des précipitations par l'ammoniaque. Ces heureux résultats étaient dus à l'absence des terres terbiques. Dès lors, il devenait fort probable que, par des cristallisations multipliées des têtes de fractionnement des éthylsulfates (poids atomique initial, 97), les terbines, s'il s'en trouvait dans cette matière, s'accumuleraient dans les premiers cristaux, comme l'avait fait le didyme dans les fractionnements précédents.

» L'expérience confirma pleinement ces prévisions. Après un nombre suffisant de cristallisations, les différentes fractions transformées en oxydes présentèrent des teintes variant de l'orangé foncé (têtes) au blanc légèrement rosé (queues). Ces dernières renfermaient une trace d'erbine que je pus éliminer par la cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique; les dernières eaux-mères de ce fractionnement étaient de l'yttrium à poids atomique 89.

» Les oxydes colorés appartenant au groupe des terbines furent caractérisés par leurs formiates peu solubles. Toutefois ils ne perdaient, par la calcination dans l'hydrogène, qu'une fraction à peine sensible de leur poids.

» Ils furent transformés en un verre de nitrate et examinés au spectroscope par réflexion. Je n'ai pu observer dans la partie visible du spectre que deux bandes.

Micromètre.	λ.		
70	0,0000	A peine visible.	Holmium.
122-130	0,0000	Intense.	Dysprosium.

» Ces différents caractères suffisent pour montrer que cette matière est encore complexe; mais ces expériences prouvent que l'yttria des sables monazités renferme surtout de l'yttrium à poids atomique 89 et qu'il n'existe pas d'élément dont le poids atomique serait environ égal à 100 ou 97 [1]. »

---

[1] Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude aux membres du Comité de la fondation Élisabeth Thompson, qui m'ont mis généreusement à même de pouvoir poursuivre mes recherches sur ce sujet.

CHIMIE ORGANIQUE. — *De l'action bromurante du bromure d'aluminium dans la série acyclique* (1). Note de M. A. **Mouneyrat**, présentée par M. Friedel.

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1819; 1898), que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences, j'ai montré que le chlorure d'aluminium devait, dans la série grasse, sa puissante action chlorurante à la propriété qu'il possède de créer, sur les carbures d'hydrogène chlorés de cette série, des doubles liaisons éthyléniques. A la suite de ces recherches, je me suis demandé si le bromure d'aluminium anhydre ($AlBr^3$), dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles du $AlCl^3$, ne jouirait pas, vis-à-vis des carbures d'hydrogène bromés de la série acyclique, de la même propriété que le chlorure d'aluminium vis-à-vis de ces mêmes carbures chlorés.

» Pour vérifier cette supposition, j'ai placé dans un ballon parfaitement sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant, 150^{gr} de bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$) bien pur d'eau et 30^{gr} de $AlBr^3$ parfaitement anhydre. La masse étant portée à 100°-110° à l'aide d'un bain de paraffine, on obtient, en agitant de temps à autre, un abondant dégagement formé d'acide (HBr) et d'un gaz que la potasse ne peut retenir. Ce gaz brûle avec dépôt de charbon; dirigé à sa sortie du réfrigérant dans un tube long, sur les parois duquel on a fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal, il donne le précipité rouge caractéristique de l'acétylène. Ce carbure est totalement absorbé par le brome pour se transformer en tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2 - CHBr^2$) : c'est donc de l'acétylène ($CH \equiv CH$). Je crois qu'on peut expliquer la formation de ce corps en admettant qu'il se forme, par élimination de deux molécules de (HBr), entre une molécule de ($CH^2Br - CH^2Br$) et deux molécules de $AlBr^3$, un composé organo-métallique susceptible de se détruire, au fur et à mesure de sa formation, pour donner de l'acétylène et régénérer le bromure d'aluminium. Les équations suivantes expriment cette hypothèse :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CH^2Br - CH^2Br + (AlBr^3)^2 \\ \quad = AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 + 2HBr, \end{array}\right.$$

$$(2)\quad AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 = (AlBr^3)^2 + CH \equiv CH.$$

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne.

» Le bromure d'aluminium ayant, lui aussi, la propriété de créer des doubles liaisons, on conçoit *a priori* qu'il soit bromurant.

» Pour faire cette vérification dans le groupe de l'éthane, je me suis successivement adressé au bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), au bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$) et au tétrabromure d'acétylène

$$(CHBr^2 - CHBr^2).$$

» Toutes ces bromurations sont rendues très faciles par la grande solubilité du bromure d'aluminium dans le brome sec. Dans toutes les réactions que je vais citer je me suis servi d'une solution de bromure d'aluminium dans le brome au $\frac{1}{3}$

$$[(AlBr^3, \text{ 1 partie}) + (Br, \text{ 2 parties})].$$

» *Bromuration du bromure d'éthyle.*— 220^{gr} de ($CH^3 - CH^2Br$) et 240^{gr} de brome bien secs sont placés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et dépourvu de toute trace d'eau. A l'aide d'un entonnoir à robinet, on fait tomber, en mince filet dans la masse, 120^{cc} de la solution bromée de $AlBr^3$. Bien qu'on ait un dégagement lent de HBr à froid, afin d'accélérer ce dégagement on porte le ballon à 65°-70°. En moins de deux heures l'atmosphère brune due au brome a disparu, la réaction est alors terminée. On cesse le feu, on laisse refroidir et l'on projette le produit dans l'eau distillée additionnée d'acide bromhydrique afin de dissoudre $AlBr^3$. L'huile obtenue, lavée à plusieurs reprises, est entraînée à la vapeur d'eau, séchée et distillée.

» Sous la pression ordinaire, elle passe à peu près complètement à 131°; refroidie au moyen de glace et de sel marin, elle donne des cristaux fondant à 9°; c'est du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$). Dans cette réaction je n'ai eu que ce corps, et, si l'opération est bien conduite, on a au moins 90 pour 100 du rendement théorique. Ce procédé de préparation du bromure d'éthylène est aussi avantageux que l'action directe de ($CH^2 = CH^2$) sur Br.

» *Bromuration de* $CH^2Br - CH^2Br$. — 188^{gr} de $CH^2Br - CH^2Br$, 170^{gr} de brome et 150^{gr} de la solution bromée de $AlBr^3$ sont traités comme précédemment à 100°; après purification, le produit de la réaction est constitué par un peu de $CH^2Br - CH^2Br$ qui n'a pas réagi et du ($CHBr^2 - CHBr^2$). Je ferai remarquer que ce procédé n'a qu'un avantage théorique aujourd'hui, où, grâce au carbure de calcium, l'acétylène est si facile à obtenir.

» *Bromuration de* $CHBr^2 - CHBr^2$. — L'hexabrométhane est difficile à obtenir par les anciennes méthodes. Le bromure d'aluminium nous permet, au contraire, de préparer facilement ce corps. Pour cela on traite à 100°, comme dans les expériences précédentes, 173^{gr} de ($CHBr^2 - CHBr^2$), 90^{gr} de brome avec 120^{gr} de la solution bromée de $AlBr^3$. On reconnaît la fin de la réaction à la cessation du dégagement d'acide bromhydrique et la solidification complète de la masse. Après refroidissement on brise le ballon, et, par fragments, on projette son contenu dans l'eau distillée additionnée de HBr. On lave successivement à l'eau distillée et à la soude faible, puis on

essore à la trompe. Après dessiccation, on dissout dans le sulfure de carbone. Ce dissolvant laisse, par évaporation à basse température, de gros cristaux orthorhombiques transparents, qui se détruisent avant de fondre, vers 205°, en perdant du brome. L'analyse assigne à ce corps la formule (C^2Br^6); c'est de l'hexabrométhane, dont la formation s'explique par les réactions suivantes :

(1) $CHBr^2 - CHBr^2 + (AlBr^3)^2 = AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + 2HBr.$

(2) $AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + Br^4 = (AlBr^3)^2 + CBr^3 - CBr^3.$

» On a, pour ce dernier corps, un rendement de 65 à 70 pour 100 du rendement théorique.

» Nous voyons que, grâce au bromure d'aluminium, on peut, d'une façon simple et pratique, remplacer, par phases successives, tous les atomes d'hydrogène de l'éthane par du brome. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques.* Note de MM. **P. Cazeneuve** et **Albert Morel**, présentée par M. Friedel.

« La méthode générale de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique, que nous avons indiquée dans un Mémoire précédent [1], nous a permis de préparer les carbonates de phénol ordinaire et des alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutyrique, isoamylique et allylique non encore décrits, sauf le dérivé éthylique, dont Bender a signalé quelques réactions [2].

» Ces éthers mixtes ont tous été obtenus par ébullition du carbonate de phényle au sein de ces divers alcools avec de l'urée ou de la pyridine.

» Leurs propriétés physiques présentent des anomalies singulières, que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pour le moment.

» Dans la série homologue que nous allons décrire, tout d'abord ces points d'ébullition ne croissent pas avec le poids moléculaire, ce qui est la règle générale cependant pour les éthers à radicaux d'alcools ou à radicaux d'acides d'une même série homologue, et, en particulier, pour les carbonates doubles des alcools de la série grasse étudiés par Röse [3].

---

[1] *Comptes rendus*, 27 juin 1898.
[2] Bender, *Deutsch. chem. Ges. Ber.*, XIII, p. 696 et *Ber.*, XIX; p. 2265.
[3] Röse, *A. Chem. v. Phys.*, t. CCV, p. 227.

» Nous avons ainsi constaté que le point d'ébullition des carbonates mixtes varie peu d'un éther à l'autre sous pression réduite aussi bien que sous pression normale. De plus, sous la pression normale, il n'est pas très fixe pour chaque éther, en raison d'une légère décomposition.

» Sous pression normale, ces éthers bouillent autour de 220°, et sous pression réduite (30^{mm}) autour de 120°.

» De plus, la densité à zéro de ces éthers mixtes, au lieu de croître avec le poids moléculaire, décroît, au contraire, du carbonate de phényle méthyle au carbonate de phényle méthyle amyle. Cette fois, nous retrouvons cette particularité contraire à la règle générale dans la série des carbonates doubles des alcools; Röse, qui a préparé ces derniers et a donné leurs densités, ne signale nullement cette décroissance des densités, qui paraît lui avoir échappé ([1]). L'anomalie des densités des éthers mixtes a précisément appelé notre attention sur celle des carbonates doubles.

» Nous allons décrire quelques-uns de ces éthers mixtes.

» *a. Carbonate de phénylméthyle.* — Il se prépare en faisant bouillir pendant quarante-huit heures une molécule de carbonate de phényle avec une molécule d'urée au sein de 600^{cc} d'alcool méthylique à 95°. La solution alcoolique étendue d'eau sodique laisse déposer une huile jaune qui est ensuite lavée à l'eau puis rectifiée.

» L'analyse élémentaire conduit à la formule $CO\langle{}^{OCH^3}_{OC^6H^5}$. Ce carbonate de phénylméthyle est un liquide incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques. Sa densité est, à 0°, 1,1607 (méthode du flacon). Il bout à 190°-200° (P. 754^{mm}) et à 123° (P. 44^{mm}).

» *b. Carbonate de phényléthyle.* — Une molécule de carbonate de phényle et une molécule d'urée sont chauffées à l'ébullition pendant quarante-huit heures dans 600^{cc} d'alcool à 93°. La solution alcoolique étendue d'eau sodique laisse déposer une huile qui est lavée à l'eau puis rectifiée.

» Analysé, ce corps correspond à la formule $CO\langle{}^{OC^2H^5}_{OC^6H^5}$. Il est incolore, avec une odeur de fruit agréable. Il est soluble dans les dissolvants organiques. Sa densité est, à 0°, 1,1228 (méthode du flacon). Bender a donné D = 1,125 à 0°. Il bout à 202°-210° (P. 755^{mm}) et à 123° (P. 30^{mm}).

» *c. Carbonate de phénylpropyle.* — Une molécule de carbonate de phényle et une molécule d'urée sont chauffées pendant soixante-cinq heures dans 400^{cc} d'alcool propylique normal. La solution alcoolique, comme précédemment, est étendue d'eau sodique qui laisse déposer un corps huileux qui, après rectification, correspond à la formule $CO\langle{}^{OC^3H^7}_{OC^6H^5}$.

([1]) Röse, *loc. cit.*

» Ce carbonate mixte est un liquide incolore, à odeur de fruit agréable, soluble dans les dissolvants organiques, d'une densité, à 0°, de 1,0756 (méthode du flacon) et bouillant à 210°-220° (P. 750mm) et à 120°-130° (P. 30mm).

» *d. Carbonate de phénylisopropyle.* — Nous avons opéré comme précédemment en recourant à l'alcool isopropylique normal. L'analyse correspond à la formule $CO\begin{cases}OC^3H^3\\OC^6H^8\end{cases}$.

» Ce carbonate est un liquide incolore rappelant le précédent par toutes ses propriétés. Il bout à 220° (P. 750mm) et à 141°-142° (P. 70mm).

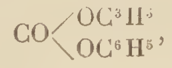
» *e. Carbonate de phénylisobutyle.* — Préparation semblable aux précédentes en chauffant l'urée et le carbonate de phényle avec le méthylpropanol 2.3 qui bout à 108°. Les rendements sont bons, mais la formation d'allophanate de butyle qui souille le carbonate ne nous a pas permis d'obtenir de bons chiffres à l'analyse. Nous avons repris la préparation avec la pyridine (2 mol. pyridine pour 1 mol. alcool). Après vingt-quatre heures d'ébullition, en étendant d'eau chlorhydrique, puis en lavant à l'eau sodique, on obtient un liquide incolore à odeur de fruit, correspondant à la formule $CO\begin{cases}OC^4H^9\\OC^6H^5\end{cases}$, d'une densité à 0° de 0,9941 et bouillant à 220°-225° (P. 750mm) et à 130° (P. 30mm).

» *f. Carbonate de phényle-isoamyle.* — Comme pour le carbonate précédent, nous avons substitué la pyridine à l'urée pour éviter la formation, d'ailleurs très abondante, d'allophanate d'amyle. Il faut éviter, d'autre part, de chauffer à l'ébullition (130°) le carbonate de phényle, la pyridine et l'alcool amylique : il se forme, en effet, beaucoup de carbonate double d'amyle. Au bout de quarante heures, la transformation est même complète.

» Pour préparer le carbonate mixte, on chauffe préférablement pendant quinze heures à 100° 1 molécule de carbonate phénylique, 1 molécule de pyridine et 500cc d'alcool isoamylique primaire (méthylbutanol 2.4 et 2.1). On lave à l'eau sodique, on rectifie. L'analyse donne des chiffres correspondant à la formule $CO\begin{cases}OC^5H^{11}\\OC^6H^5\end{cases}$.

» Ce carbonate mixte est incolore, soluble dans les dissolvants organiques et d'une odeur agréable. D = 1,00 à 0°. Ébullition, 220° (P. 760mm) et 120°-130° (P. 60mm).

» *g. Carbonate d'éthyle-allyle.* — Il est obtenu comme précédemment, soit avec l'urée, soit avec la pyridine par ébullition, dix-huit heures au sein de l'alcool allylique. Liquide incolore à odeur alliacée désagréable correspondant à la formule



$$CO\begin{cases}OC^3H^5\\OC^6H^5\end{cases},$$

soluble dans les dissolvants organiques, et bouillant à 130° (P. 70mm). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vitesse de saponification des éthers phosphoriques.* Note de M. **J. Cavalier**, présentée par M. Troost.

« Pour comparer, au point de vue de la stabilité, les trois éthers phosphoriques d'un même alcool, je me suis proposé de mesurer les vitesses de saponification de ces éthers par l'eau, en me plaçant pour chacun d'eux dans les mêmes conditions de température et de concentration.

» J'ai opéré à la température de 88°, avec des solutions renfermant une molécule d'éther dans 10^{lit} de dissolution (soit environ dans 555 molécules d'eau).

» Lorsque l'on chauffe ainsi une solution aqueuse d'un phosphate neutre trialcoolique PO^4R^3, il se forme d'abord l'acide monobasique PO^4R^2H, qui à son tour se décompose en acide bibasique PO^4RH^2, et celui-ci enfin donne l'acide phosphorique PO^4H^3; de sorte que, à un moment quelconque, la solution renferme à la fois de l'éther neutre non décomposé, et un mélange des trois acides, PO^4R^2H, PO^4RH^2 et PO^4H^3. J'ai montré, dans une précédente Communication, comment on détermine la composition d'un tel mélange.

» On peut alors construire les courbes qui représentent, en fonction du temps, les quantités des différents acides produites par la décomposition d'une molécule d'éther neutre. Ces courbes, qui proviennent ainsi d'*une seule* série d'expériences portant sur l'éther neutre, suffisent pour calculer les vitesses de décomposition des trois éthers [1].

» On aura plus de précision en déterminant séparément chacune de ces vitesses par une série d'expériences portant sur l'éther correspondant.

» J'ai étudié ainsi les trois éthers méthyliques, les trois éthers éthyliques, et les deux éthers allyliques acides. Le phosphate triallylique étant insoluble dans l'eau ne peut être étudié comme les précédents.

» Je donnerai seulement les résultats de mes mesures.

» La décomposition des différents éthers phosphoriques par l'eau, à la concentration indiquée, suit la loi des réactions unimoléculaires : la quantité de matière non décomposée s'exprime par une exponentielle.

» La vitesse de décomposition, c'est-à-dire le nombre de molécules dé-

---

[1] Voir ma *Thèse*, p. 83. Paris, 1898.

composées, en *une heure*, dans une solution renfermant une molécule, est exprimée par les nombres suivants :

Vitesses de saponification par l'eau à 88°.

	$R = CH^3$.	$R = C^2H^5$.	$R = C^3H^5$.
PO^4R^3.........	0,0632	0,0114	»
PO^4R^2H........	0,0036	0,0015	0,0191
PO^4RH^2........	0,0056	0,0032	0,0055

» Les éthers méthyliques se décomposent plus rapidement que les éthers éthyliques correspondants.

» Dans la saponification du phosphate triméthylique, c'est le premier groupe méthyle qui se sépare le plus vite, le second se sépare le plus lentement et le dernier avec une vitesse intermédiaire. Le même ordre de grandeur se retrouve dans les dérivés éthyliques. Au point de vue des vitesses de saponification l'éther dialcoolique ne se place pas entre les deux autres.

» Ce résultat inattendu ne se retrouve pas dans les éthers allyliques : l'éther monoallylique $PO^4(C^3H^5)H^2$ se décompose plus lentement que l'éther $PO^4(C^3H^5)^2H$.

» *Influence de la température.* — Les vitesses de décomposition varient très rapidement avec la température. A 44°, elles sont environ cent fois plus faibles qu'à la température de 88°.

» A la température ambiante, les éthers phosphoriques en solution aqueuse étendue sont pratiquement indécomposables.

» *Influence des bases.* — J'ai fait réagir la baryte sur les éthers éthyliques. Avec les éthers acides, cela revient à décomposer par la base, non les éthers eux-mêmes, mais leur sel de baryum.

» L'éther neutre est beaucoup plus rapidement saponifiable par les bases que par l'eau.

» Les éthers acides, au contraire, sont beaucoup plus rapidement saponifiables par l'eau que leurs sels ne le sont par les bases. Les sels des éthers phosphoriques acides sont pratiquement indécomposables en solution aqueuse ou alcaline, même à une température d'environ 90°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des chlorures de tétrazodiphényl, tétrazo-di-orthotolyl, tétrazodi-ortho-anisyl sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle* (¹). Note de M. **G. Favrel.**

« Dans une série de travaux, MM. Haller (²), puis Haller et Brancovici (³) en France, Krukeberg (⁴), Uhlmann (⁵), Marquart (⁶) en Allemagne, ont étudié l'action des cyanacétates de méthyle et d'éthyle sodés sur les chlorures diazoïques. J'ai moi-même étudié plus tard l'action de ces mêmes chlorures sur les cyanacétates de propyl normal, d'isobutyl, d'isoamyl (⁷). Il résulte, de tous ces travaux, que ces réactions donnent naissance à des corps se présentant généralement sous deux formes isomères, qui peuvent être considérées comme des hydrazones stéréo-isomériques.

» J'ai repris, depuis, sur les conseils de M. Haller, l'étude de ces réactions et j'ai été amené à essayer l'action des chlorures tétrazoïques cités en tête de la Note sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle.

» *Diphényldihydrazonecyanacétate d'éthyle*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CAz \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ C^6H^4 - Az\begin{matrix}/H \\ \backslash Az\end{matrix} = C \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO^2C^2H^5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CAz \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ C^6H^4 - Az\begin{matrix}/H \\ \backslash Az\end{matrix} = C \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO^2C^2H^5 \end{array} . —$$

18gr,4 de benzidine finement pulvérisée sont mélangés à 50cc d'acide chlorhydrique à 40 pour 100 et 200cc d'eau. Le mélange, refroidi à zéro par de la glace, est additionné de 200cc de solution de nitrite de soude à une molécule par litre. Dans la solution du chlorure de tétrazo-diphényl ainsi obtenue, on ajoute 22gr,6 de cyanacétate d'éthyle dissous dans 50gr d'alcool, puis peu à peu de la soude étendue. On obtient ainsi un précipité jaune qui se dissout dans un excès d'alcali, d'où l'acide chlorhydrique le précipite.

» Après lavage et dessiccation, ce précipité se présente comme une poudre jaune, insoluble dans les dissolvants usuels, qui ne cristallise que de ses solutions chaudes dans

---

(¹) Laboratoire des travaux chimiques de l'École supérieure de Pharmacie de Nancy.

(²) Haller, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1171.

(³) Haller et Brancovici, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 714.

(⁴) Krukeberg, *J. f. prak. Chem.*, t. XLVI et XLVII, p. 579-591.

(⁵) Uhlmann, *J. f. prak. Chem.*, t. LI, p. 217.

(⁶) Marquart, *J. f. prak. Chem.*, t. LII, p. 160.

(⁷) Favrel, *Comptes rendus*, 1896, et Thèse de diplôme supérieur.

l'aniline et présente la composition du diphényldihydrazonecyanacétate d'éthyle qui prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-Az=AzCl \\ | \\ C^6H^4Az-Az-Cl \end{array} + 2\begin{array}{c} CAz \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} + 2NaOH = 2NaCl + 2H^2O + \begin{array}{l} C^6H^4-Az\begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \\ | \\ C^6H^4Az\ \begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \end{array}.$$

» Point de fusion 204°-206°. Ce corps se dissout dans les alcalis et fournit des combinaisons qui cristallisent difficilement. Si l'on agite avec de l'alcool sodé, on obtient le dérivé disodé à l'état anhydre.

» En substituant, dans cette réaction, au cyanacétate d'éthyle le cyanacétate de méthyle, on obtient :

» Le *diphényldihydrazonecyanacétate de méthyle*

$$\begin{array}{l} C^6H^4Az\ \begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^3 \end{array} \\ | \\ C^6H^4-Az\begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^3 \end{array} \end{array}$$

fondant à 270° en se décomposant.

» Avec le dérivé tétrazoïque de l'orthotoluidine, on obtient tout aussi facilement :

» L'*orthoditolyldihydrazonecyanacétate d'éthyle*

$$\begin{array}{l} CH^3-C^6H^3-Az\begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H \end{array} \\ \qquad\quad | \\ CH^3-C^6H^3Az\ \begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \end{array}$$

fondant à 224°-225°.

» L'*orthoditolyldihydrazonecyanacétate de méthyle,* fondant vers 270° en se décomposant.

» Avec le composé tétrazoïque de l'orthodianisidine on prépare de même :

» L'*orthodianisyldihydrazonecyanacétate d'éthyle*

$$\begin{array}{l} CH^3O-C^6H^3-Az\begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \\ \qquad\qquad | \\ CH^3O-C^6H^3-Az\begin{array}{l} /H \\ \backslash Az \end{array}=\begin{array}{c} CAz \\ | \\ C \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \end{array}$$

fondant à 283°-285°.

» L'étude de tous ces composés est continuée. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches sur le phosphore urinaire.* Note de M. **L. Jolly**, présentée par M. Henri Moissan.

« En 1884, MM. Lépine et Aubert ont publié dans les *Comptes rendus* une Note établissant l'existence normale, en petite quantité, de phosphore à l'état *incomplètement oxydé* dans l'urine, mais dont la proportion s'élèverait notablement dans certains états nerveux.

» Pour tirer leurs conclusions, ils se sont appuyés sur les faits suivants. Si, d'une part, dans un volume déterminé d'urine on précipite tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en ayant soin d'ajouter le réactif en grand excès; d'autre part, les eaux-mères séparées du précipité par filtration, évaporées à siccité, puis calcinées avec du nitrate de potasse et traitées ensuite convenablement, donnent un nouveau précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

» Les analyses d'urine que nous avons exécutées en très grand nombre nous ont permis de constater que l'on y trouve très souvent, en plus ou moins grande quantité, des matières azotées insensibles aux réactifs albuminés et des peptones, mais précipitables par le tannin et par les solutions aqueuses concentrées de bichlorure de mercure; que chez les névropathes, chez beaucoup de diathésiques et même chez des sujets bien portants, à la suite de repas trop copieux, des matières azotées indéterminées existent souvent en quantité abondante dans l'urine.

» Ayant eu à notre disposition, à plusieurs reprises, de grandes quantités de ces urines riches en matières azotées, nous les avons traitées de la manière suivante :

» Additionnées d'une petite quantité d'aldéhyde formique, afin de les préserver d'altération, nous avons précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Après filtration, la matière azotée a été précipitée par une solution aqueuse de tannin en excès, puis lavée par décantation au moyen de solutions étendues de tannin formolées, tant que le nitrate d'urane décelait la présence de l'acide phosphorique dans les eaux de lavage. Le précipité a été ensuite redissous par l'acide acétique concentré, puis légèrement étendu d'eau et filtré. Le liquide additionné de réactif molybdique a été abandonné pendant vingt-quatre heures. La coloration brune que prend la liqueur ne permet pas de reconnaître nettement la couleur jaune caractéristique du précipité phosphomolybdique. Il est recueilli sur un filtre et lavé à l'acide nitrique étendu; redissous dans l'eau ammoniacale, il a été de nouveau précipité par le réactif molybdique. Il apparaît alors avec sa coloration jaune caractéristique.

» Cette opération, pratiquée à plusieurs reprises sur des urines différentes, nous a toujours donné les mêmes résultats.

» Il paraît ressortir de ces recherches que le phosphore urinaire qu échappe aux méthodes de dosage de l'acide phosphorique n'est pas du phosphore incomplètement oxydé, ni de l'acide phosphoglycérique, suivant une autre hypothèse émise sans documents à l'appui, mais simplement de l'acide phosphorique combiné à des bases métalliques, intimement associé encore à des matières azotées; association qui a résisté à l'action des digestifs et des oxydants intra-organiques. Nous invoquerons à l'appui de notre hypothèse les expériences de Würtz sur la préparation de l'albumine d'œuf pure, celles de Henninger sur la purification des peptones, desquelles il résulte qu'il est à peu près impossible de faire disparaître de ces produits toutes traces de phosphates métalliques. »

CHIMIE. — *Présence des chlorophylles dans un Nostoc cultivé à l'abri de la lumière.* Note de MM. **A. Etard** et **Bouilhac**, présentée par M. Henri Moissan.

« Récemment M. Bouilhac a obtenu des cultures abondantes de Nostoc punctiforme dans une solution de glucose convenablement minéralisée. Après ensemencement, le Nostoc se multiplie aux dépens de la matière glucosique, soit en vertu d'une action spécifique, soit avec l'aide d'une bactérie qui l'accompagne jusqu'à présent à l'état de mélange ou d'association symbiotique. Mais là n'est pas le principal intérêt de cette question. M. Bouilhac est parvenu à faire croître la plante, qui est verte, dans un milieu tout à fait obscur.

» Nous nous sommes demandé, au point de vue de la synthèse végétale, si le pigment contenu dans les Nostocs nés à l'abri de la lumière était d'un vert continu ou se rattachait aux chlorophylles par la présence de bandes d'absorption caractéristiques de ces dernières.

» D'après les observations de Tshirch et celles fort nombreuses que j'ai faites, les feuilles *vivantes* donnent le même spectre. La matière verte se trouvant à l'état de vie dans les feuilles, et que j'ai désignée précédemment sous le nom de *glaucophylles* (1), ne présente pas la variété de spectres des chlorophylles séparées nécessairement *post mortem*.

(1) A. Etard, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIII, avril 1898.

» J'ai constaté cependant que les extraits alcooliques tout à fait récents et non travaillés présentaient une disposition spectrale identique à celle de la plante et composée de trois bandes, rarement de quatre. Ces bandes sont remarquables par leur intensité décroissante, désignée arbitrairement par 1, 2, 3, 4, 5, dans l'ordre de leur disparition par concentration décroissante.

Nos	λ.	Largeur.	Intervalle clair.	Intensité.
I...........	690-650	40 λ		1
			19 λ	
II...........	631-606	25 λ		2
			17 λ	
III..........	589-568	21 λ		3
			20 λ	
IV..........	548-536	12 λ		4

» Selon la loi de Balmer, les raies d'émission de l'hydrogène sont espacées de telle façon qu'elles paraissent être vues en perspective. Leurs distances en longueurs d'onde λ sont données par la formule bien connue

$$\lambda = \frac{1}{A}\frac{m^2}{m^2-4} \qquad (m=3, 4, 5, 6, \ldots).$$

» Pour les glaucophylles, je n'ai pas observé de perspective de distance, mais manifestement une perspective d'intensité des bandes qui paraissent de plus en plus en plus estompées dans le lointain ; ce qui caractérise bien les glaucophylles vivantes est un triplet de bandes couvrant un espace décroissant en λ et donnant la sensation de série décroissante.

» La quatrième bande de cette série ne se voit sur le vif qu'en prenant des concentrations très grandes. Est-elle placée à la limite d'intensité la plus faible ou bien commence-t-elle un spectre secondaire, c'est ce qui ne peut être précisé en ce moment.

» Utilisant ces remarques, nous avons pu vérifier que le pigment vert du Nostoc punctiforme, bien qu'ayant évolué dans l'obscurité, était de nature chlorophyllienne.

» Le Nostoc vivant, flottant dans l'eau et entouré de sa gelée un peu opalescente, se prête mal à une observation spectrale. Cependant, nous y avons vu incontestablement la bande la plus intense 690-650, bien caractérisée. Il convenait cependant de voir le spectre complet, pour avoir une pleine certitude. Dans ce but, il a été fait ce qui suit :

» La culture déjà décantée est filtrée par petites portions à la trompe, sur un disque filtrant à grande surface, car la gelée du Nostoc imperméabilise très rapidement les filtres. Le produit essoré avec son papier est

trituré avec de l'alcool à 90° qui, en moins d'une minute, se colore en jaune vert. La filtration donne une solution limpide, à fluorescence rouge manifeste, qu'on regarde aussitôt au spectroscope sur une longueur de $0^m,15$. Les trois bandes en perspective d'intensité ci-dessus décrites sont, cette fois, très nettement visibles. Seule la bande IV se montre d'une intensité inusitée, comprise à ce point de vue entre 1 et 2 (voir le Tableau).

» Afin d'avoir toute certitude, une comparaison immédiate a été faite avec la solution récente d'un végétal supérieur : le Sureau vulgaire. La coïncidence des bandes en λ s'est montrée parfaite, seule la bande IV s'est montrée des plus faibles en intensité.

» Il n'est donc pas douteux que le Nostoc punctiforme, cultivé à l'obscurité, conserve le pouvoir de faire des chlorophylles. Il serait curieux de savoir si ces chlorophylles se conservent à l'état inutile, comme dans le cas de l'hérédité des organes atrophiés, ou si, le sucre étant fourni sans lumière, elles gardent la mission de le transformer en d'autres matériaux organiques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un produit de dédoublement de l'albumine.* Note de M. **J.-M. Albahary**, présentée par M. Arm. Gautier (1).

« En cherchant à substituer l'iode à l'hydrogène dans une molécule d'albumine, nous avons été amené à faire agir l'iode à l'état naissant sur le blanc d'œuf. Voici la méthode suivie et les résultats obtenus.

» On prend 100^{gr} de blanc d'œuf sec ordinaire; après l'avoir pulvérisé très fin, on le mêle intimement à 20^{gr} de phosphore rouge. On ajoute environ 20^{cc} d'eau, puis on incorpore à cette pâte, lentement et, peu à peu, l'iode, en agitant continuellement. Au bout de quelque temps, on observe que la masse devient plus claire et qu'elle commence à s'échauffer. On a employé alors environ 90^{gr} d'iode. On cesse à ce moment d'en ajouter, mais on continue d'agiter. La température de la pâte s'élève encore et la masse durcit. Si on l'abandonne quelques heures à elle-même, elle se ramollit; puis, on voit se former un précipité que surnage un liquide jaunâtre. On filtre; le précipité est recueilli; on le lave à l'alcool jusqu'à ce que celui-ci soit incolore. Le précipité est dissous dans la potasse diluée; on filtre encore pour éliminer une petite quantité de phosphore non attaqué. De cette solution limpide on précipite, par l'acide chlorhydrique étendu, un corps blanc floconneux. On décante et on lave le précipité à l'eau distillée pour enlever toute la potasse.

» Une analyse qualitative montre immédiatement que ce corps ne contient pas d'ha-

(1) Travail du laboratoire de M. A. Gautier, Faculté de Médecine. Paris.

logène, surtout pas d'iode, ce qui indique que nous ne sommes pas en présence de l'iodalbumine signalée récemment par M. Hofmeister. D'ailleurs la calcination ne donne pas de cendres ; ce corps contient seulement les éléments C, H, Az, S et O.

» Desséché dans le dessiccateur ou dans l'étuve à 110° ce composé amorphe prend un ton brun rougeâtre. Il devient dur, cassant et transparent. Il est facilement soluble dans les alcalis dilués ou concentrés, surtout dans l'ammoniaque ; les acides étendus le reprécipitent de cette solution sous la forme d'une masse blanche, floconneuse. C'est là un procédé commode pour le purifier.

» Pour être certain que nous étions en présence d'un corps défini, nous avons cherché à en obtenir un sel cristallisé et nous avons été assez heureux pour arriver à un bon résultat avec le sodium. Voici la marche à suivre :

» On fait une solution concentrée de ce corps dans la lessive de soude exempte de carbonate et l'on ajoute de l'alcool jusqu'à un commencement de trouble. On porte le tout sur un bain-marie pour redissoudre le trouble, puis on laisse lentement refroidir le liquide et on le met quelques jours dans le vide en remplaçant l'alcool évaporé par une quantité égale d'alcool à 95°. Au bout de vingt-quatre heures on commence à voir la formation de fines aiguilles qui vont s'amasser au fond du vase.

» Ces cristaux, lorsqu'ils ont été lavés à l'alcool et séchés, sont parfaitement blancs ; ils ne fondent pas encore à 270° quoique leur décomposition ait déjà commencé vers 250°. Ils sont très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse abandonnée à elle-même laisse précipiter une petite quantité d'un corps blanc et amorphe que l'analyse démontre être l'acide du sel de soude précédent ; c'est donc qu'il y a eu commencement de dissociation de ce sel grâce à la masse d'eau. Prenant une solution aqueuse de ces cristaux et la traitant par un peu d'acide acétique dilué, il se précipite l'acide correspondant au sel de soude. Soumis à l'analyse il donne $C = 50,25$; $H = 6,96$ pour 100.

» Dans une Note ultérieure, nous reviendrons sur l'analyse du sel de soude cristallisé lui-même. Il présente des particularités intéressantes.

» Le corps principal que l'on obtient par l'action de l'iode en présence du phosphore et de l'eau sur l'albumine d'œuf est bien l'acide qui donne avec le sodium le sel bien défini ci-dessus ; en effet, voici les résultats que nous ont donnés trois analyses de cet acide :

	I.	II.	III.
C.......	50,02 p. 100	50,51 p. 100	50,09 p. 100
H.......	7,04 »	7,04 »	7,12 »
Az......	17,18 »	17,21 »	17,20 »
S.......	2,12 »	2,15 »	2,15 »
O.......	23,64 »	23,09 »	23,44 »

» En comparant ces résultats à l'analyse de l'acide précipité par l'acide acétique du sel de sodium cristallisé précédent, on voit que le carbone et l'hydrogène correspondent. Ces corps se confondent, comme l'indique d'ailleurs l'ensemble de leurs propriétés.

» Cet acide, que je propose de nommer *acide ovalbuminique*, lorsqu'il a été desséché à 110°, fond en se décomposant vers 260°-270°. Il est presque insoluble dans l'eau, ainsi que dans les solutions des carbonates neutres alcalins concentrées ou diluées, en particulier il est insoluble dans une solution de phosphate de sodium. Il se dissout dans les acides minéraux; sa solution acétique se trouble par l'eau de chaux et les sels de calcium. Il est insoluble dans une solution de NaCl à 20 pour 100 et à 10 pour 100, soit à froid soit à chaud.

» Nous avons soumis pendant quelques jours à la dialyse une solution de ce corps en milieu alcalin pour enlever presque toute la base (voir ci-dessus) et nous avons étudié l'action de différents sels sur cette solution presque neutre. Les sels de chaux donnent un précipité blanc. Si on chauffe cette solution avec SO^4Ca ou avec un mélange de $NaCl + SO^4Mg$, on provoque la formation d'un coagulum. Le NaCl employé seul n'agit pas de même.

» Ce composé donne la réaction xantoprotéïque, celle de biuret et celle de Molisch. Le ferrocyanure de potassium ajouté à sa solution acétique forme un précipité verdâtre qui, chauffé avec une trace de HCl, prend une teinte bleu foncé. La solution chlorhydrique ne donne pas de précipité par le ferrocyanure mais une coloration bleu foncé. Il répond à la réaction de Millon et à celle d'Adamkiewicz.

» Le soufre paraît y exister sous la forme sulfonée, le produit ne donnant pas de réaction avec l'acétate de plomb.

» Ce corps est précipité de sa solution chlorhydrique par l'acide phosphomolybdique et par l'acide phosphotungstique sous forme d'une masse blanche stable. Le réactif de Bouchardat le précipite abondamment.

» Avec une solution d'acide ovalbuminique dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, nous avons obtenu un picrate, un sel de platine et un sel d'or. Le picrate et le sel d'or surtout, donnent des beaux cristaux.

0,1919 du sel d'Au desséché à 100°
donnent
0,0188 d'Au après calcination.

» Le poids moléculaire du sel d'or est donc 2011 et le poids moléculaire de l'acide est égal à 1670.

» Par quelques réactions chimiques, l'acide ovalbuminique se rapproche beaucoup de la caséo-albumine de M. A. Gautier; mais, dans les conditions ci-dessus indiquées, nous n'avons pu obtenir, avec cette caséo-albumine, ni le sel d'or ni le sel de sodium cristallisés. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de la bactérie du sorbose sur le sucre de bois* (¹). Note de M. **Gabriel Bertrand**, présentée par M. Duclaux.

« Après avoir reconnu que la bactérie du sorbose oxyde certains alcools plurivalents, tels que la sorbite, la mannite ou la glycérine, en les transformant en sucres cétoniques (²), il m'a paru intéressant de rechercher comment elle se comporterait vis-à-vis de corps plus complexes, par exemple les glucoses, qui possèdent, en plus de nombreux hydroxyles, un groupement aldéhydique. J'ai commencé cette étude par le xylose, ou sucre de bois, et voici les résultats auxquels je suis arrivé.

» Quand on ensemence la bactérie en question dans un liquide nutritif à base de xylose, les petites colonies qui prennent naissance autour de chaque germe se réunissent d'abord en une seule membrane superficielle, comme cela a lieu avec les bouillons à la sorbite ou à la glycérine, mais elles ne se développent jamais aussi abondamment que dans ces derniers. La zooglée définitive prend par suite un aspect assez différent. Au lieu d'être homogène, c'est-à-dire d'un blanc opaque, épaisse et résistante en toutes ses parties, elle n'a plus ces caractères que par places, qui sont comme autant de taches correspondant chacune à l'une des colonies primitives. Tout le reste est transparent et sans consistance.

» Ce moindre développement de la zooglée provient évidemment de ce que le xylose n'a pas pour la bactérie une valeur alimentaire aussi grande que les alcools employés dans les précédentes expériences. Il ne disparaît des cultures qu'avec lenteur et, à cause de cela, ne doit pas y être introduit en trop grande proportion. Pour mes recherches, je me suis donc arrêté à la formule de bouillon suivante :

Eau de levure à 0,5 pour 100 d'extrait. . . .	1^{lit}
Xylose cristallisé.	20^{gr}

(¹) Travail du laboratoire de Chimie du Muséum.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 762, 842 et 984; 1898.

» Ce bouillon était réparti par portions de 250^{cc} dans de grands matras à fond plat, où il occupait une hauteur de 2^{cm} environ. Comme d'habitude, il était maintenu, une fois ensemencé, dans une étuve chauffée à la température sensiblement optimale de 29° à 30°.

» Après deux et même quatre semaines, le contenu de chaque matras réduisait encore la liqueur de Fehling. Ainsi, j'ai trouvé :

Dans le premier cas..........	3^{gr},59 de sucre,
Et dans le second cas.........	2^{gr},70

au lieu de 5^{gr}, contenus à l'origine.

» En même temps, le liquide avait acquis une réaction d'un caractère tout spécial. Lorsqu'on y ajoutait peu à peu de la potasse titrée, on arrivait bientôt à saturer l'acide libre, mais cet état de neutralité était vite disparu; après quelques secondes déjà, le tournesol indiquait l'apparition d'une petite quantité d'acide; celui-ci étant de nouveau saturé, le même phénomène se reproduisait, et ainsi de suite, jusqu'à ce que, enfin, on soit arrivé à une neutralisation définitive.

» Ce caractère, joint au souvenir des expériences de Boutroux (¹) et de Brown (²) sur la transformation microbiologique du glucose en acide gluconique, m'a fait penser que le corps apparu dans les cultures additionnées de xylose pouvait bien être de l'acide xylonique. On sait, en effet, que cet acide présente avec le xylose la même relation que l'acide gluconique avec le glucose. Comme tous ceux de la même série, il se déshydrate partiellement, même au sein de l'eau, et passe à l'état de lactone, dont la réaction est neutre. La transformation ne s'arrête que lorsqu'il y a un certain rapport, variable avec la concentration, la température, etc., entre la quantité de lactone et celle de l'acide. Si l'on sature ce dernier, l'équilibre est détruit, et une portion de lactone dissoute repasse à l'état d'acide. C'est donc seulement par une série de neutralisations successives (³) qu'on peut doser alcalimétriquement tout l'acide xylonique, libre ou à l'état de lactone, qui a pu se former dans les bouillons de culture.

(¹) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 236; 1880.

(²) *Journal of the chemical Society*, t. XLIX, p. 432; 1886.

(³) Ou bien en ajoutant tout de suite un excès d'alcali, faisant chauffer quelques minutes et ramenant à la neutralité avec de l'acide titré.

» D'après cela, j'ai trouvé dans le matras :

	Acidité (exprimée en acide xylonique).	Xylose correspondant à l'acide xylonique.	Sucre restant.	Somme.
Après deux semaines.......	1gr,46	1,32	3,59	4,91
Après quatre semaines......	2gr,27	2,04	2,70	4,74

la quantité initiale de xylose étant, je le rappelle, de 5gr dans chaque matras.

» Si l'on tient compte maintenant de la réaction très spéciale des liquides de culture et de l'absence presque totale d'acides volatils dans ceux-ci, on voit que les résultats quantitatifs rapportés plus haut parlent fortement en faveur d'une production d'acide xylonique. J'ai pu démontrer définitivement que cette hypothèse était exacte en isolant l'acide sous la forme très caractéristique que j'ai déjà signalée, sous la forme de xylonobromure de cadmium [1].

» Pour cela, 100cc de la culture de deux semaines (préalablement ramenée au volume primitif d'un quart de litre) furent complètement saturés avec de la potasse étendue, additionnés de 1gr de bromure de cadmium cristallisé, et réduits, après filtration, à 25cc. Le liquide, mélangé avec son volume d'alcool, laissa précipiter, en vingt-quatre heures, 1gr,26 de sel double, correspondant à 1gr,39 d'acide xylonique pour la totalité de la culture. Le titrage en avait indiqué, d'une manière approximative, 1gr,45.

» L'identité de ce sel a d'ailleurs été établie par un dosage de brome :

Trouvé	Calculé pour $C^5H^9O^6.Cd.Br + H^2O$
21,29 pour 100	21,33 pour 100

et l'examen de son pouvoir rotatoire.

» En solution à 5 pour 100 dans l'acide sulfurique normal et sous une épaisseur de 30cm, on a trouvé (température : +19°-20°).

	Avec le xylonobromure de fermentation.	Avec le xylonobromure ordinaire.
Un quart d'heure après la dissolution..	−0°24′	−0°28′
Vingt-quatre heures après la dissolution.	+1°22′	+1°14′

(1) *Le xylose,* thèse de l'École de Pharmacie de Paris (1894) et *Bull. de la Soc. chim.,* 3e série, t. XV, p. 592; 1896.

» Quant au corps réducteur, trouvé dans le bouillon à la fin de la culture, il était nécessaire de rechercher si c'était bien encore du xylose.

» Une certaine quantité de la culture fut donc séparée de l'acide xylonique qu'elle renfermait par la méthode décrite plus haut, puis débarrassée de l'excès de cadmium et de brome par l'action successive de l'hydrogène sulfuré et du carbonate de plomb. La solution limpide et presque incolore fut alors concentrée dans le vide à consistance de sirop épais, et celui-ci repris par l'alcool absolu. Après repos et décantation, la liqueur alcoolique, qui renfermait la totalité du corps réducteur, fut évaporée : elle laissa une masse solide de cristaux qu'il fut facile de reconnaître pour du xylose.

» En résumé, quand on cultive la bactérie du sorbose sur une décoction de levure additionnée de xylose ou sucre de bois, elle manifeste son action oxydante en transformant le sucre, à quelques centièmes près, en un acide monobasique correspondant, en acide xylonique. Reste à savoir, maintenant, si elle se comporte de même vis-à-vis des autres glucoses. C'est ce que je compte montrer prochainement. »

ZOOLOGIE. — *Nouvelles observations biologiques sur la vie coloniale des Tuniciers fixés (Botrylles et Botrylloïdes)*. Note de M. **Antoine Pizon**, présentée par M. Edmond Perrier.

« Les observations qui suivent ont été faites sur des colonies de Botrylles et de Botrylloïdes que je conserve vivantes, depuis le mois de janvier, à mon laboratoire du lycée Janson de Sailly. J'ai réussi à faire fixer ces colonies de manière à rendre possible l'examen microscopique de leurs deux faces et à pouvoir noter ainsi journellement leurs moindres transformations.

» L'histoire générale de la blastogénèse chez ces Tuniciers est aujourd'hui parfaitement connue [1], en particulier les phénomènes de leur bourgeonnement continu, leur circulation coloniale, les singulières migrations des jeunes ovules que les individus âgés transmettent, avant de mourir, aux nouvelles générations chez lesquelles ils arriveront à maturité, etc. Mais il était nécessaire, pour confirmer ces différentes observations et élucider en particulier le rôle du facteur *temps* dans ces phénomènes évolutifs, de suivre *les mêmes colonies* pendant une période

---

(1) A. Pizon, *Histoire de la blastogénèse chez les Botryllidés* (*Ann. des Sciences naturelles*, t. XIV; 1893.

suffisamment longue et non pas seulement en été, comme on a coutume de le faire pour ce genre de recherches, pendant les quelques semaines que l'on passe dans les laboratoires maritimes.

» Du premier février au 15 mai, c'est-à-dire dans l'espace de trois mois et demi, j'ai vu se succéder sept générations différentes dans des cormus de *Botrylloïdes rubrum*. Les individus d'une même génération apparaissaient, puis régressaient simultanément.

» Chaque jeune ascidiozoïde, alors qu'il n'avait encore que le cinquième environ de la taille de l'adulte, en engendrait deux autres, l'un à droite et l'autre à gauche de son sac branchial; mais l'un des deux s'atrophiait assez fréquemment; dans d'autres cas, relativement rares, un ascidiozoïde en formait deux autres du même côté de sa branchie.

» Aucune de ces sept générations n'est arrivée à maturité sexuelle.

» La substance de la tunique se forme d'une façon continue au contact des ascidiozoïdes, mais elle garde une épaisseur à peu près uniforme, parce que sa surface s'exfolie régulièrement, surtout au moment où se produit la régression des plus vieux individus.

» Chaque génération ne reste à l'état adulte qu'un temps relativement court : depuis le moment où les ascidiozoïdes ouvrent leurs orifices à l'extérieur, en prenant la tunique commune, jusqu'à celui où ils les contractent pour entrer en régression, *il s'est toujours écoulé de six à sept jours seulement.*

» La dégénérescence s'effectue également avec rapidité; le sac branchial se contracte fortement, ses éléments se désagrègent et sont entraînés dans le torrent circulatoire de la colonie. Au bout d'un seul jour, la taille des individus morts se trouve réduite de ses deux tiers. La désagrégation gagne rapidement le tube digestif et vers le cinquième jour il ne reste plus de chaque ascidiozoïde qu'une petite masse granuleuse jaune pâle, profondément enfoncée dans la tunique et dont le volume atteint à peine celui des ampoules sanguines qui bordent la périphérie du cormus.

» Les ascidiozoïdes d'une nouvelle génération sont encore très petits quand ceux de la génération précédente ferment leurs orifices et entrent en régression; ils n'ont guère encore que le quart de la taille adulte, mais ils grandissent très rapidement pendant que la dégénérescence des anciens se continue, et, en général, ils arrivent à ouvrir leurs orifices quatre ou cinq jours plus tard; encore deux ou trois jours, et ils atteignent leur taille adulte définitive.

» J'ajoute que les asridiozoïdes sont parfaitement capables de se déplacer au sein de la tunique commune; ils sont toujours répartis très irrégulièrement au moment où les phénomènes entrent en régression; ils se rapprochent insensiblement et finissent par se réunir en groupes ou systèmes, au centre de chacun desquels il se forme un cloaque commun par l'allongement et le redressement des languettes cloacales. J'ai toujours remarqué que ceux qui se trouvent trop éloignés, et qui n'arrivent pas à rejoindre les autres pour vivre de la coloniale, s'atrophient très vite.

» Le phénomène le plus curieux et le plus frappant que m'aient présenté

ces colonies est celui de la vitalité particulière du cœur. Les contractions de cet organe présentent une persistance vraiment remarquable. Au lieu de prendre fin avec la mort de l'ascidiozoïde, c'est-à-dire au moment où les orifices de ce dernier se ferment et où ses organes se dissocient, elles persistent longtemps encore avec les mêmes rythmes et restent en concordance parfaite avec celles des ascidiozoïdes vivants.

» La vitalité du cœur ne paraît même pas souffrir des progrès rapides que fait la dégénérescence dans le reste du corps. Et quand l'ascidiozoïde n'est plus qu'une toute petite masse granuleuse de quelques dixièmes de millimètre, inférieure aux ampoules sanguines de la périphérie du cormus, le *cœur continue à battre* et à associer son action à celle des individus vivants, pour répartir dans l'ensemble des vaisseaux coloniaux l'énorme masse des éléments fournis par la régression de l'ascidiozoïde qu'il animait quelques jours auparavant. Ainsi se trouve confirmée *de visu* cette persistance des contractions cardiaques que j'avais été déjà conduit à admettre, il y a quelques années, par le seul examen histologique du cœur ([1]). Ce curieux phénomène doit être de même ordre que celui que l'on observe dans un cœur isolé de grenouille, dont on entretient les battements, tout simplement en le faisant traverser par un courant sanguin.

» J'ai observé la même vitalité du cœur sur des larves de *Botrylloïdes rubrum* et de diverses espèces de *Botryllus* à l'état de régression très avancée, ainsi que chez des colonies âgées de ces mêmes Botrylles; toutefois, chez ceux-ci, les contractions persistent un peu moins longtemps que chez les *Botrylloïdes rubrum* dont je parlais plus haut.

» Une fois qu'il est arrêté, le cœur se désagrège à son tour et il ne reste finalement qu'une très légère ampoule jaunâtre, sur le trajet des vaisseaux sanguins, pour marquer la place qu'occupait l'ancien ascidiozoïde.

» D'autre part, si le cœur est l'organe qui ne disparaît qu'en dernier lieu, il est aussi le premier à entrer en activité fonctionnelle; chez les individus très jeunes, dont la taille est à peine le cinquième de celle de l'adulte, on le voit déjà battre régulièrement et associer ses mouvements rythmiques à ceux des individus plus âgés.

» Dans une même colonie, les différents cœurs se contractent simultanément et tous dans le même sens, chassant, par exemple, les corpuscules sanguins et les éléments d'origine régressive dans les ampoules périphériques; puis, à mesure que la pression augmente dans ces ampoules, les

---

([1]) *Loc. cit.*

battements se ralentissent progressivement et à un certain moment ils paraissent devoir s'arrêter totalement, mais tout à coup le *renversement de la circulation* s'opère; le sang accumulé à la périphérie se précipite en sens inverse dans les parties centrales de la colonie et les cœurs changent le sens de leurs contractions, qui passent subitement par un nouveau maximum. Ce curieux renversement de la circulation est d'ailleurs dû tout simplement à la pression que le liquide sanguin acquiert peu à peu dans les ampoules périphériques, et contre laquelle les contractions cardiaques se trouvent incapables de lutter à un moment donné. »

ZOOLOGIE. — *Réaction alcaline des chambres et galeries des nids de Fourmis. Durée de la vie des Fourmis décapitées.* Note de M. **Charles Janet**, présentée par M. Émile Blanchard.

« La réaction indiquée par du tournesol placé dans l'intérieur d'un nid de Fourmis n'est pas, comme on pourrait le supposer, une réaction acide, mais bien une réaction alcaline. En effet, des morceaux de papier tournesol rouge placés dans un nid y deviennent bleus en quelques jours.

» Le bleuissement a lieu lentement avec les *Myrmicinæ*. Dans un nid du *Solenopsis fugax*, qui est la plus petite des Fourmis de France, il y avait, depuis plusieurs jours, un petit carré de papier tournesol qui était resté presque entièrement rouge. A la suite d'un dérangement du nid, les Fourmis transportèrent des larves sur le papier tournesol : le lendemain matin, ce dernier était devenu entièrement bleu.

» Avec les *Lasius*, le bleuissement est bien plus rapide. Si l'on introduit du papier tournesol rouge dans les orifices d'entrée de leurs nids, on le retrouve, dès le lendemain, au moins partiellement bleui.

» Le papier tournesol placé dans un nid est souvent déchiqueté par ses habitants. La bordure attaquée et le produit floconneux du déchiquetage sont toujours bleus.

» La réaction alcaline des chambres d'habitation doit être attribuée aux produits des glandes tégumentaires. Toutes ces glandes, la glande à venin acide exceptée, sécrètent, en effet, des produits alcalins.

» Si l'on écrase, entre deux feuilles de papier tournesol rouge, légèrement mouillées, soit la glande mandibulaire isolée avec son réservoir, soit la partie inférieure du corselet qui contient une glande à produit volatil [1], on constate, à l'endroit où a eu lieu l'écrasement, une légère tache bleue. Le bleuissement du papier sur lequel des *Solenopsis* avaient déposé leurs larves est dû au léchage incessant de ces dernières par les ouvrières et doit être attribué au produit de la glande labiale.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1168.

» Si, normalement, le papier tournesol, placé dans l'intérieur d'une fourmilière, accuse une réaction faiblement mais nettement alcaline, il n'en est plus de même dans un nid de *Formicinæ* lorsque ses habitants sont inquiétés. Lorsque des *Formica sanguinea* ont envahi, pour le piller, un nid de *F. fusca,* on perçoit, aussitôt, au-dessus de ce nid, une forte odeur d'acide formique. Si l'on approche brusquement, du sommet d'un dôme de *F. rufa,* une feuille de papier tournesol bleu, on constate que les jets de venin atteignent le papier et le criblent de points rouges dès qu'il est arrivé à quelques décimètres de distance. Dans un nid de *Lasius flavus* où du papier tournesol rouge est devenu tout à fait bleu, il suffit d'exciter les Fourmis qui circulent à la surface de ce papier pour le faire rougir instantanément. Malgré la grande quantité d'acide formique que les *Formicinæ* sont capables d'émettre dans ces circonstances, le papier tournesol devenu rouge a, au bout de quelques heures, repris la couleur bleue. Avec les *Myrmicinæ* qui, elles, déversent leur venin non pas directement au dehors, mais seulement à l'intérieur de leur aiguillon, et cela en quantité très minime, les choses se passent différemment. Lorsqu'elles ont bleui un morceau de papier tournesol, on peut les exciter et, même, les faire rouler, au moyen d'un pinceau, à la surface de ce papier, sans obtenir autre chose que quelques petits points rouges.

» Le venin que les *Formicinæ* émettent, en grande quantité, lorsqu'elles sont inquiétées, exerce une action énergique non seulement sur leurs ennemis, mais aussi sur leurs compagnes et sur elles-mêmes. Tandis que des *Myrmicinæ* peuvent être conservées assez longtemps vivantes lorsqu'on les enferme, même en grand nombre, dans un très petit tube, des *Formicinæ,* placées dans les mêmes conditions, meurent très rapidement, tuées par le venin qu'elles ont émis au moment où on les a introduites dans le tube.

» La faculté que les *Formicinæ* possèdent de ramener au bleu, plus rapidement que ne le font les *Myrmicinæ,* le papier tournesol rouge, montre que leurs glandes alcalines présentent une puissance plus grande pour la neutralisation des liquides acides, et cela paraît être en rapport avec le mode d'emploi de leur venin. Lorsque, pour se défendre, des *Formica* ont lancé du venin, qu'elles en ont couvert les matériaux de leur nid et une partie de leur corps, il est bien utile qu'elles puissent s'en débarrasser le plus rapidement possible. C'est l'alcalinité du produit de leurs glandes tégumentaires et, en particulier, des glandes de la région buccale, qui leur permet d'atteindre ce résultat.

» Lorsqu'un *Lasius* ou une *Formica* fait pénétrer ses mandibules dans les téguments de son ennemi et amène son abdomen sur la blessure ainsi produite, pour la couvrir de venin, une petite quantité de ce venin peut se répandre sur les organes buccaux de la Fourmi, et l'on conçoit quelle peut être, en cette circonstance, l'utilité d'une sécrétion alcaline. L'alcalinité du produit des glandes tégumentaires constitue, ainsi, pour les Fourmis un moyen de défense contre l'action du venin, aussi bien pour le cas où ce venin a été projeté sur elles par une Fourmi ennemie que dans celui où elles se sont mouillées avec leur propre venin.

» La glande accessoire qui se trouve auprès de la glande à venin acide présente une réaction alcaline (Carlet). Le produit de cette glande a été considéré comme étant destiné à lubrifier les parties frottantes de l'aiguillon, mais cette opinion tend à être abandonnée. Pour Carlet, le produit de cette glande serait destiné à compléter la composition du venin au moment où il est employé. L'action si énergique que le venin des Fourmis exerce sur leur propre corps m'a amené à supposer que cette glande annexe dont le produit vient se déverser au même point que celui de la glande acide pourrait avoir à remplir un rôle différent. Chez les *Myrmicinæ*, c'est-à-dire chez les Fourmis pourvues d'un aiguillon pointu et vulnérant, ce produit pourrait avoir pour rôle de neutraliser le venin dont il reste nécessairement une petite quantité dans l'intérieur de l'aiguillon, lorsque l'animal a cessé de piquer son ennemi. Chez les *F. rufa* ☿ une très grande quantité de liquide acide peut être projetée au loin par l'appareil vénénifique qui a perdu la faculté de piquer. La glande alcaline qui, tout en étant assez volumineuse, est beaucoup plus petite que l'ensemble de la glande acide et de son réservoir, a probablement pour fonction de neutraliser la petite quantité de venin qui a pu mouiller la région délicate et peu chitinisée, qui entoure l'aiguillon et l'anus.

» Ayant eu à décapiter des Fourmis (*F. rufa* ☿) pour la recherche des *Rhabditis* parasites contenus dans leur tête [1], j'en ai profité pour déterminer pendant combien de temps les individus, ainsi mutilés, seraient capables, sous la seule influence de leurs ganglions thoraciques, de mouvoir leurs membres. Les individus décapités ont été conservés dans une chambre humide. Tous sont restés capables de se tenir sur leurs pattes et de mouvoir ces dernières sous l'influence d'une légère excitation extérieure, et, cela, pendant plusieurs jours, à savoir : trois individus pendant deux jours, un pendant trois jours, deux pendant cinq jours, un pendant sept jours, deux pendant neuf jours, un pendant dix-neuf jours.

» Il est à remarquer que cette expérience à été faite d'une façon incidente et sans précautions particulières. C'est sans doute là une des raisons pour lesquelles les résul-

---

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 700.

tats obtenus sont si différents les uns des autres. La Fourmi qui a vécu dix-neuf jours après sa décapitation était une ouvrière de forte taille dont l'abdomen était distendu par la nourriture emmagasinée dans le jabot. Sa tête, assez volumineuse, avait fourni une centaine de *Rhabditis*. Je me propose de refaire cette expérience en me mettant à l'abri des organismes destructeurs qni envahissent la plaie, et j'obtiendrai, sans doute, surtout avec des reines décapitées au commencement de l'engourdissement hivernal, une durée de survie encore plus longue. »

BOTANIQUE. — *Amélioration de la Carotte sauvage, par sa greffe sur la Carotte cultivée.* Note de M. **Lucien Daniel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« J'ai déjà montré, dans des Communications antérieures et dans divers Mémoires, que l'on peut améliorer les Choux en greffant entre elles deux variétés convenablement choisies ([1]) et en semant les graines récoltées sur le greffon ; que l'on peut faire varier une plante sauvage, comme l'Alliaire officinale, en la greffant sur une plante cultivée appartenant à un genre différent, comme le Chou vert ([2]).

» Poursuivant ce genre de recherches, j'ai voulu voir ce qui se passerait en greffant cette fois une plante sauvage sur l'une des races tranchées qu'elle a fournies à la suite d'une longue culture; j'ai greffé, dans ce but, la Carotte sauvage (*Daucus Carota*) sur la Carotte rouge demi-longue, variété potagère bien connue ([3]).

» On sait que ces deux plantes diffèrent par leur port, leur villosité, leur couleur et par le diamètre de leurs racines. La Carotte sauvage a ses feuilles plus ou moins étalées en général, d'un vert glauque et très velues ; sa racine est blanche, peu épaisse, car elle atteint 1^{cm} de diamètre environ. La Carotte rouge demi-longue a des feuilles dressées, moins velues et d'un vert plus intense; sa racine est rouge, très grosse, puisqu'elle atteint une épaisseur de 6^{cm} et plus.

» Une fois greffée, la Carotte sauvage s'est développée normalement en

---

([1]) L. Daniel, *Création de variétés nouvelles par la greffe* (*Comptes rendus*, 30 avril 1894).

([2]) L. Daniel, *Un nouveau Chou fourrager* (*Revue générale de Botanique*, 1895), et *Influence du sujet sur la postérité du greffon* (*Le Monde des Plantes*, 1895).

([3]) Cette greffe est délicate, mais elle réussit en prenant certaines précautions sur lesquelles je n'ai pas à insister ici.

épuisant les réserves de son sujet, la Carotte rouge. Elle a fourni des fruits abondants, tous une fois et demie à deux fois plus larges que ceux des témoins, et à épines beaucoup plus développées.

» J'ai semé ces graines au mois de mars dernier, comparativement avec celles des Carottes sauvages témoins, venues côte à côte avec les Carottes greffées, toutes conditions égales d'ailleurs.

» Voici, sous forme de Tableau, les résultats de mes semis :

Carotte sauvage greffée.	*Carotte sauvage témoin.*
Sur 30 germinations, j'ai obtenu : 2 plantules à trois cotylédons entiers; 2 plantules à trois cotylédons, dont un cotylédon bifide; 1 plantule à deux cotylédons, dont un bifide; 1 plantule à un seul cotylédon.	Sur 30 germinations et plus, je n'ai observé que des plantules possédant deux cotylédons entiers.
Les jeunes plantes fournies par ces plantules sont plus grandes, plus vertes, moins velues, et sont, sous ce rapport, plus ou moins nettement intermédiaires entre la Carotte rouge et la Carotte sauvage. Dans quelques-unes, les feuilles les plus âgées s'étalent; mais, dans les autres, elles ont le port de la carotte rouge.	Les jeunes plantes témoins ont une végétation normale. Les feuilles sont de taille moyenne et rappellent absolument la Carotte sauvage ordinaire.
8 jeunes plantes ont monté directement à graines.	Aucune des jeunes plantes n'a monté à graines.
Dans le reste, une dizaine environ de pieds ont une racine renflée, atteignant un diamètre variant entre 15^{mm} et 25^{mm}. La couleur reste blanche (avec le collet vert dans les racines qui font légèrement saillie hors du sol).	Racine normale, atteignant actuellement, dans les plus beaux échantillons, une épaisseur maxima de 8^{mm}.

» Ce Tableau fait ressortir quatre différences intéressantes : La proportion élevée des anomalies dans le nombre des cotylédons et leur forme, anomalie qui s'observe dans certaines Ombellifères, mais non avec cette intensité;

» La fréquence de la montée directe à graines, accident assez commun dans les Carottes cultivées, rare dans la plante sauvage;

» Un changement caractéristique dans le port, la couleur et la villosité des feuilles, qui ont acquis certains des caractères du sujet;

» Enfin l'apparition d'une notable tuberculisation, rappelant celle du sujet, mais sans changement de couleur dans la racine.

» Cette expérience démontre une fois de plus :

» 1° Au point de vue théorique : *l'existence de l'influence du sujet sur la postérité du greffon*. Cette influence détermine non seulement la variation en général, mais un mélange plus ou moins complet, suivant les plantes, des caractères du sujet et du greffon, de sorte que, dans la descendance de ce dernier, se produit une sorte d'affolement rappelant celui du métissage et de l'hybridation sexuelle;

» 2° Au point de vue pratique : *la possibilité d'améliorer les plantes sauvages par la greffe suivie de semis et de les faire entrer dans la culture par une sélection intelligente des produits ainsi obtenus.* »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Résultats des ascensions des trois ballons-sondes lancés à Trappes, le 8 juin.* Note de M. L. TEISSERENC DE BORT, présentée par M. Mascart.

« Pour faire suite à ma Communication du 13 juin, j'ai l'honneur de présenter à l'Académie le résultat de l'étude des courbes rapportées par les trois ballons-sondes lancés à l'observatoire de Météorologie dynamique. La comparaison des instruments a été faite à Trappes le 7 juin avant le départ et au retour des ballons au laboratoire de l'École Normale, grâce à l'obligeance de M. Violle. J'ai pu ainsi suivre la marche des thermomètres jusqu'à $-75°$ et étudier l'influence de la température sur les baromètres anéroïdes.

» Ces comparaisons ont donné des résultats satisfaisants pour les thermomètres à réservoir métallique employés à l'enregistrement; pour les baromètres la vérification par la machine pneumatique donne des résultats moins précis; l'élasticité des boîtes n'étant pas complète, il en résulte une certitude d'environ $0^{m},01$ de mercure sur les pressions, ce défaut n'affecte d'une façon sensible que la partie la plus haute de la trajectoire du ballon-sonde n° 1.

» Dans tous nos calculs nous avons adopté les coefficients qui donnent les plus faibles différences de pression : nos hauteurs extrêmes sont donc des hauteurs minima.

» Le premier ballon a suivi en s'élevant du sol une trajectoire curviligne se dirigeant vers l'ouest. Sous la poussée du vent inférieur, il a peu à peu rallié le nord pour prendre définitivement la direction du nord-est qui est celle de la ligne qui joint Trappes à Origny-Sainte-Benoite, où il est tombé, franchissant ainsi 160^{km} en trois heures vingt-cinq minutes. Sa trajectoire est un peu à droite de la direction des cirrus qu'on a pu mesurer à $3^{h}12^{m}$ et qui venaient du sud-35°-ouest, marchant ainsi à peu

près en sens contraire du vent inférieur. Le second ballon, parti deux heures plus tard vers l'ouest, s'est dirigé peu à peu vers le nord-30°-est, le troisième est tombé au nord-nord-ouest suivant le vent inférieur.

» Voici le résumé des résultats fournis par les enregistreurs :

	Température de l'air.			
	1er ballon parti à 3h am.			
Altitude.	Montée.	Descente.	2e ballon parti à 5h am.	3e ballon parti à 8h am.
km	°	°	°	°
0	13,3	16,6 (6h m.)	14,0	18,3
0,5	14,4	14,2	15,4	16,0
1	11,6	12,1	14,0	13,4
1,5	9,1	8,0	10,8	10,2
2	5,8	4,4	6,8	7,4
3	− 0,3	− 1,0	0	1,4
4	− 6,2	− 7,3	− 4,8 (1)	− 3,4 (2)
5	−13,6	−15,2	−11,4	− 7,0
6	−19,0	−22,5	−17,2	−11,0
7	−24,9	−27,1	−23,2	−17,4
8	−32,7	−33,2	−31,4	»
9	−40,6	−42,1	−39,0	»
10	−48,4	−52,0	−47*	»
11	−57,0	−58,4	»	»
12	−65*	»	»	»
13	−71*	»	»	»

» Les hauteurs ont été calculées en double et avec beaucoup de soin par MM. Christen et Maurice, météorologistes à Trappes, par la méthode dite *des tranches*, qui présente cet avantage que, dans l'emploi de la formule de Laplace, on ne fait aucune hypothèse sur la loi de variation de la température qui est connue pour chaque couche par les courbes de l'enregistreur. Les incertitudes sur les hauteurs sont ainsi réduites à des quantités tout à fait négligeables, tant que n'interviennent pas les phénomènes dynamiques par suite desquels les différences de pression dans la verticale ne sont plus exactement proportionnelles aux densités, phénomènes dont j'ai fait une étude spéciale sous le nom de *gradient vertical* [voir *Comptes rendus* 6 avril 1895 (3)].

(1) Dans les nuages peu denses.
(2) Dans les nuages pluvieux.
(3) Voir aussi *Sur le gradient barométrique vertical* (*Annales du Bur. centr. mét.*, t. I; 1893).

» La décroissance de température, positive d'abord en quittant le sol, comme cela arrive par les nuits calmes et claires, a été d'environ 1° pour 160^m entre 3000^m et 7000^m, région occupée par des brumes et des nuages en formation; plus haut elle se maintient aux environs de 1° pour 130^m; les mêmes variations s'observent dans les courbes du second ballon. Quant au troisième ballon, monté au moment où le ciel était tout à fait couvert et où la pluie commençait, il indique du sol aux nuages (3400^m) une décroissance de 1° pour 184^m pour passer ensuite à une décroissance de 1° pour 230^m dans les nuages pluvieux; au-dessus de 6^{km} la décroissance redevient de 1° pour 170^m. Tous ces résultats s'expliquent bien par la décroissance adiabatique de la température de l'air.

» La température minima a été de — 59° à la pression 15^{cm}, correspondant à l'altitude de 11800^m, l'aérostat continuant à s'élever très lentement jusqu'à 13000^m; pendant cette période le courant d'air vertical était devenu très faible en sorte que le thermomètre est resté stationnaire sous l'influence du rayonnement du sol, des nuages, du ballon, etc., ainsi que cela arrive dans toutes les ascensions de ballons-sondes.

» La courbe de la variation de température en fonction de la pression, qui est très régulière, indique qu'au point le plus haut la température devait être de — 71° pour le ballon n° 1 et de — 47° pour le ballon n° 2. Ces chiffres, qui ne sont pas observés directement, sont marqués (*) sur le Tableau.

» Il est utile de remarquer que l'aérophile de MM. Hermite et Besançon, dans l'ascension du 14 novembre 1896 qui a été particulièrement intéressante comme faite de nuit, a trouvé à la hauteur de 11000^m une température de — 60°, assez voisine de celle qui a été observée le 8 juin.

» Les résultats de nos ascensions du 8 juin peuvent être tenus pour plus sûrs que la plupart de ceux qui ont été rapportés antérieurement par les ballons-sondes. En effet, c'est la première fois que deux ballons, partis à moins de deux heures d'intervalle, fournissent pendant la plus grande partie de leur course des chiffres qui se contrôlent mutuellement. En second lieu, le retard du thermomètre sur la température de l'air, qui est une cause d'erreur grave (1) (puisqu'on a observé antérieurement à la montée et à la descente du ballon des températures qui peuvent différer

(1) Voir les importants travaux de M. Hergesell sur ce sujet (*Met. Zeitschrift*; 1897-1898).

de 14° à la même hauteur), a été beaucoup réduit cette fois, comme on le voit par l'examen des courbes.

» Ce progrès a été obtenu : 1° en diminuant la vitesse d'ascension du ballon à l'aide de délesteurs à sable, de façon à ralentir les variations thermiques qui doivent être suivies par le thermomètre; 2° en protégeant l'organe sensible du thermomètre contre le rayonnement de la masse, quatre-vingts fois supérieure, de l'enregistreur proprement dit. Pour cela, l'inscripteur est placé dans une boîte à parois de liège qui forme isolant.

» Il restera encore, à l'avenir, à soumettre les instruments à une ventilation artificielle suffisante (alors que la ventilation naturelle, due au déplacement vertical du ballon, a cessé) pour mettre sûrement le thermomètre en équilibre avec l'air, malgré le rayonnement des corps qui entourent le thermomètre. On pourra ainsi utiliser les indications recueillies pendant la phase la plus haute du voyage, qu'on doit éliminer jusqu'à présent comme entachée d'erreur.

» Malgré cette réserve, l'examen des chiffres recueillis conduit à des considérations générales sur lesquelles nous reviendrons plus tard, lorsqu'elles seront appuyées sur d'autres documents que nous discutons en ce moment. »

MM. **A. Berget** et **L. Décombe** demandent l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par eux le 24 janvier 1898 et inscrit sous le n° 5978.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note « Sur un moyen d'éviter les collisions des navires en temps de brume, par un appareil à ondes électriques servant d'avertisseur ». On peut analyser cette Note comme il suit :

« Il suffirait de munir chaque navire d'un dispositif pareil à celui qui sert à la télégraphie sans fil : excitateur de Hertz pour émettre des ondes électromagnétiques, et cohéreur de Branly pour servir de récepteur.....

» ..... Ces appareils sont d'un prix très faible.

» Le brouillard n'arrêtant pas les ondes électriques, et la brume n'existant généralement qu'en mer calme ou à longue ondulation de houle, le signal porterait à plusieurs milles de distance (deux au moins), on pourrait munir chaque appareil récepteur d'un écran réflecteur, de façon qu'il n'émette et ne reçoive d'ondes que suivant une direction connue ; on serait ainsi renseigné sur la direction des signaux reçus.... »

M. Aug. Rateau adresse quelques indications sur un projet d'appareil qui permettrait d'obtenir « la vision stéréoscopique en Cinématographie ».

« L'appareil cinématographique serait à deux objectifs, qui prendraient alternativement une série d'images un peu différentes de la scène à reproduire. Ces deux séries d'images se superposeraient alternativement sur l'écran, mais non pas exactement, par suite de la distance des deux objectifs. L'image serait vue par les spectateurs sans papillotement, grâce à la projection alternative qui supprimerait les intervalles d'obscurité sur l'écran. Cependant cette image ne serait pas nette : le dispositif imaginé par l'auteur, pour obtenir à la fois la netteté et l'effet stéréoscopique, consiste à munir chaque observateur d'une sorte de jumelle, dans laquelle un obturateur, vibrant ou tournant synchroniquement avec l'obturateur de l'appareil de projection, ne permettrait de voir sur l'écran qu'alternativement, avec un œil et avec l'autre, les images photographiques projetées en séries alternées : l'œil droit ne voyant que les tableaux de la série de droite, et l'œil gauche que ceux de la série de gauche.... Le synchronisme des deux obturateurs serait obtenu électriquement.... »

M. J.-J. Andeer adresse une Note intitulée : « Les ostioles dans la nature organique et leur fonction biologique ».

A 3 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 11 juillet 1898.

Revue de Mécanique, publiée sous le patronage et la direction technique d'un Comité de rédaction. Président : M. Haton de la Goupillière, Membre de l'Institut, Inspecteur général des Mines. Tome II. N° 6. Juin 1898. Paris, Vve Ch. Dunod, 1 fasc. in-4°.

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, publié sous la direction des Secrétaires de la Société, MM. Collignon et Aimé Girard. Juin 1898. N° 6. Paris, 1898; 1 fasc. in-4°.

Journal de Mathématiques pures et appliquées. Cinquième série, publiée par M. Camille Jordan avec la collaboration de MM. M. Lévy, A. Mannheim, E. Picard. Tome quatrième. Année 1898. Fasc. n° 2. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1 fasc. in-4°.

Éléments de Thérapeutique générale, basée sur la Physiologie et la Pathologie cellulaire, par L. Jolly, Pharmacien de 1re classe. Clermont (Oise), Daix frères; 1 vol. in-16. (Présenté par M. Moissan.)

Essai sur la recherche des origines géologiques du globe terrestre, par E. Dupin, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. 1 broch. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Mémoire sur la fièvre pernicieuse en Haïti, d'après des documents recueillis dans le sud de l'île, par J. Bergeaud, ancien chirurgien aide-major de l'Armée de l'Est (campagne 1870-1871). Paris, Ad. Delahaye et Lecrosnier, 1880; 1 vol. in-8°.

Le opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii di Sua Maesta il Re d'Italia. Volume VII. Firenze, G. Barbera, 1897; 1 vol. in-4°.

Memoirs of the geological Survey of India. Vol. XXVI; vol. XXVII, Part 2. Calcutta, 1896; in-8°.

ERRATA.

(Séance du 4 juillet 1898.)

Note de M. *Maurice Lévy,* Sur l'équilibre élastique d'un barrage, etc. :

Page 15, ligne 14, *au lieu de* : $\frac{2(1+\varepsilon)}{1-2\varepsilon}\mu$, *lisez* $2(1+\varepsilon)\mu$.

Note de M. *G. Lippmann,* Sur l'entretien du mouvement pendulaire sans perturbation, etc. :

Page 17, ligne 2, *au lieu de* comprenne, *lisez* compense.
Page 18, ligne 1, *au lieu de* instants, *lisez* instruments.
Même page, ligne 2, *lisez* : $\varphi_1+\varphi_2 = \frac{1}{2x}\,\frac{1}{100}\,\frac{1}{5000}\,\frac{1}{1000} = \frac{1}{3\times 10^9}$.

Note de M. *Ch. Moureu,* Sur l'éthane-dipyrocatéchine :

Page 70, note au bas de la page, *au lieu de* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \diagdown \overline{\ \ } CH - O \\ O \diagup \underline{\ \ } CH - O \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, *lisez* $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O - CH - O \\ \vert \\ O - CH - O \end{matrix} \right\rangle O^6H^4$.

Page 71, lignes 5 et 6, *au lieu de* d'hydratation pyrocatéchine, *lisez* d'hydratation en pyrocatéchine.